الجمهوريـــة الجزائريـــة الديمقراطيـــة الشعبيـــة
وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي
جامعــة منتوري قسنطينــة

كلية العلوم **قسم الكيمـــياء**

رقم الترتيب : ....
رقم التسلسل : ....

رسالة مقدمة لنيل درجة دكتوراه الدولة في العلوم
تخصص كيمياء عضوية
شعبة كيمياء النبات

تحت عنوان

إستخلاص ، فصل وتحديد بنيات منتوج الميتابوليزم الثانوي عند نبات جنس *Centaurea* : *C. acaulis* و *C. maroccana*

من طرف : **بن تامن علي**

أمام اللجنة :

الدكتور سمير بن عياش	أستاذ بجامعة منتوري قسنطينة	رئيسا
الدكتورة فضيلة بن عياش	أستاذة بجامعة منتوري قسنطينة	مقررةومشرفة
الدكتور محمد العباسي	أستاذ بجامعة الحاج لخضر باتنة	ممتحنا
الدكتورعبد الحميد بن قويدر	أستاذ محاضر بجامعة الحاج لخضر باتنة	ممتحنا
الدكتور محمد بن خالد	أستاذ محاضر بجامعة الحاج لخضر باتنة	ممتحنا
الدكتور بلقاسم لقصير	أستاذ محاضر بجامعة باجي مختار عنابة	ممتحنا

ديسمبر 2004

تشكرات

إن الشكر لله أولا وأخيرا ، الذي أنعم علي بالتوفيق لإتمام هذا البحث .

أتقدم بالشكر الحار والتقدير والعرفان للأستاذة المشرفة السيدة فضيلة بن عياش على مابذلته من مساعدات وتوجيهات أثناء القيام بهذا البحث ، رغم كثرة الأعمال المنوطه بها .

كما أتوجه بخالص تشكراتي للأستاذ سمير بن عياش على تفضله بقبوله رئاسة لجنة مناقشة هذه الرسالة ، كما أشكره كذلك على النصائح والتوجيهات التي قدمها لي أثناء إنجازي لهذا البحث .

وأوجه خالص تشكراتي إلى الأساتذة محمد العباسي ، عبد الحميد بن قويدر ، محمد بن خالد وبلقاسم لقصير على قبولهم المشاركة في لجنة المناقشة ، وليجدوا في هذا المقام كل التقدير والإحترام .

كما أوجه تشكراتي إلى الأستاذ Jaime Bermejo Barrera على ما بذله من مجهودات ومساعدات أثناء فترة تربصي بمخبره بجزيرة تينريف الإسبانية، كما أشكره على المعاملة الطيبة التي حضيت بها من قبله .

كما أوجه تشكراتي إلى الأستاذين Marc Rideau و Joel Creche على ما بذلوه من مجهودات ومساعدات أثناء فترة تربصي بمخبرهم بجامعة تور الفرنسية .

وأخيرا لا أنس تقديم الشكر إلى كل من ساهم في مساعدتي وتشجيعي من قريب أو بعيد .

الإهداء

إلى الوالدين الكريمين

إلى أهلي

إلى أبنائي

هيثم ، فارس و أميمة

إلىإخوتي

الفهرس

المقدمة

تصنيع معظم المواد الكيميائية ذات الفائدة العظمى والأهمية تعتبرالنباتات مصنعا كيميائيا يتم داخله
نظرا لتأثيرها الفيزيولوجي ونشاطها البيولوجي على أعضاء الجسم الإنساني والحيواني الكبرى
وتتكون هذه المواد كنانج ثانوي من عمليات الميتابوليزم الثانوي التي تتم بصورة طبيعية في خلايا
وأنسجة النباتات و التي تسمى بالإفرازات الأولية أو المنتوجات الطبيعية .

نظرا لكون الوطن الجزائري يشتمل على بيئات مختلفة ومناخات متباينة تنمو على ربوعها و
صحاريها و هضابها مختلف النباتات البرية ذات الفائدة الحيوية طبيا و الإقتصادية ماديا و الغالبية
العظمى لهذه النباتات لم تمتد إليها يد الإنسان للتعرف عليها و التحقق من الإستفادة منها لما هو مفيد
في الغذاء و صالح للدواء ، و نظرا للضرورة الملحة لإستعمال الثروات الطبيعية الخضراء في
صحارينا وسهولنا الواسعة لا بد من المسح الكامل و التعرف الشامل على جميع النباتات ، لمعرفتها و
تحديدها مورفولوجيا و تحليلها كيميائيا للوقوف على الفصائل النباتية و التعرف على مكوناتها
ومنتجاتها الطبيعية .

هذا العمل أنجز فى اطار مشروع دراسة و تقييم الثروات النباتية الجزائرية و خاصة بعض النباتات
المستعملة في الطب الشعبي و المنتشرة على نطاق واسع في ربوع الجزائر و بناءا على فكرة تتضمن
. < *Centaurea* >دراسة أحد الأنواع النباتية الشوكية الذي ينتمي إلى العائلة المركبة جنس القنطريون
التي تعد أرقى العائلات النباتة < Compositae > ينتمي إلى العائلة المركبة < *Centaurea* >جنس القنطريون
]1[نوع 25000 جنس و أكثر من1000و لذلك فإنها أكثرالعائلات النباتية أجناسا و أنواعا إذ تضم حوالي
موزعة في جميع البيئات و في أنحاء العالم المختلفة . و نظرا لأهمية هذه الفصيلة فقد أجريت عليها
.[2]العديد من الدراسات النباتية

الذي نحن بصدد دراسته لا يقل أهمية من حيث إحتوائه على العديد من < *Centaurea* >جنس القنطريون
، [6] ، الشموع [3-5] الهيدروكربونات غير المشبعة :المركبات الكيميائية المختلفة و نذكر منها
.[9] و السترويدات [7-8]وبكميات قليلة القلويدات

من أهم المركبات التي فصلت نتيجة الإفرازات الثانوية في هذا الجنس الفلافونيدات (المركبات
. إن إسم هذه النباتات جد قديم و مشتق من كلمة [16-19] و السيسكوي تربين لاكتون [10-15]الفينولية)
Cenraures.

و [20] منتشر بكثرة في بلادنا وخاصة في الشرق و الجنوب الشرقي < *Centaurea* > جنس القنطريون
أهميتها تكمن في تعدد أنواعها و صعوبة ترتيبها حسب المعطيات المورفولوجية و تركيبها الكيميائي
.[21]المعقد و كذا نشاطها البيولوجي
يسمح بأخذ فكرة على محتوياتها من جهة و < *Centaurea* >المظهر التسممي لبعض أنواع القنطريون
(les C-glycosyl flavones)جليكوزية C-موضعها في الترتيب الكيميائي من جهة أخرى فمثلا الفلافونات
ذات الأزهار الصفراء و المرتبة *C. nicaensis* و *C. solstitialis l.*، *C. Mélitensis* l. موجودة في كل من
.[22] *Solistitialia* تحت جنس 1976 و معاونوه في Tutinحسب
.[28-23] والصيدلانية كما أن جنس القنطريون جد معروف بخصائصه الطبية
تستعمل في الطب الشعبي لمعالجة *C. calcitrapa* ، *C. mélitensis l.* ، *C. aspera l.*، C. *solistitialis* l.الأنواع
. من بين الأعمال التي [23]مرض السكر حيث تستعمل وحيدة أو على شكل مشروب معقد (نقيع معقد)
حيث درسوا فعالية تخفيض السكر[29] و معاونوه Beltranتؤكد ذالك هو ما قام به
:) للأنواع الأربعة السابقة الذكر أي Activité hypoglycemiante(
مما سمح بإكتشاف أن المستخلصات النباتية *C. calcitrapa* ، *C. mélitensis l.* ، *C. aspera l.*، C. *solistitialis l.*
تسبب عند الأرانب هبوط متغير في السكر حيث يعطى المحلول على شكل حقنات في الشرايين ، نفس
و هذا ما سمح بإعتبار هذه النبتة *C. aspera l.*الفعل لوحظ عند الفئران عند إستعمال محلول مستخلص
.[23] (substance hypoglycemiante)صالحة لإستعمال تخفيض السكر
كما أنجزت دراسة التسمم لمختلف هذه النباتات بحقن محلول مستخلصها في شرايين الحيوان حيث
تستعمل في *C. solistitialis l.* . من جهة أخرى فإن أوراق [23] هي الأقل تسمما *C. calcitrapa*بينت أن
.[26] فله خاصية المساعدة على الهضم *C. mélitensis* ، أما النوع [25]الطب الشعبي ضد الحمى
، كما بينت [24] أثبتت فعاليتها ضد الجراثيم *C. floccosa*الدراسة الفيتوكيميائية و البيولوجية ل
. [26] يستعمل في الشيلي ضد الروماتيزم *C. chilensis* الدراسات أن القسم العلوي ل
أن هذه النبتة يمكن إستعمالها في مقاومة الإلتهابات *C. cyanus*كما أثبتت دراسة الفعل الفيزيولوجي ل
كما تستعمل كذالك في طب العيون .
إن الهدف من هذا العمل يتركز حول:
إستخلاص ، فصل وتحديد الصيغة البنيوية للمركبات السيسكوي تربينية اللاكتونية والفلافونيدية
لكون هذه المركبات معروفة *C. maroccana* و *C. acaulis*الموجودة في المستخلصات متوسطة القطبية ل
بفعاليتها البيولوجية المختلفة .

الفـــصــــــــل الأول

(*Centaurea*)نبات جنس السونتوريا

ومنها ما (endemique (منها ما هو محلي*Centaurea* نوع من جنس 45يوجد في كافة القطر الجزائري موجود في بقية أنحاء العالم الأخرى . هو

ونظرا لما للتربة والمناخ من تأثير على الميتابوليزم الثانوي عند النباتات حاولنا دراسة كل هذه الأنواع .

جد متنوع و في إطار هذا العمل قمنا بتجميع و (*Centaurea*)التركيب الكيميائي لنبات القنطريون تشخيص (تصنيف) عدة أنواع من هذه النباتات و هذا للوقوف على ما يحتويه كل نوع من مركبات كيميائية فلافوندية و سيسكوي تربين لاكتون و المقارنة بينها من جهة و من جهة أخرى تقديم نفع للصناعة الصيدلانية .

: التى تم جمعها و تصنيفها (*Centaurea*)أنواع نبات القنطريون

Centaurea pullata
Centaurea calcitrapa l.
Centaurea granata
Centaurea incana l.
Centaurea spherosephala
Centaurea nicaensis all.
Centaurea furfuracea
Centaurea napifolia l.
Centaurea napitula
Centaurea musimomum
Centaurea sempervirins
Centaurea lippii
Centaurea pungens
Centaurea parviflora
Centaurea solistitialis
Centaurea africana
Centaurea fragilis
Centaurea maroccana
Centaurea acaulis

إن بعض هذه الأنواع قد تمت دراسته والبعض الأخر مازالت دراسته مستمرة وأغلبها في مرحلة متقدمة

:الجزائرية التي تمت دراستها في مخبرنا *Centaurea* . أنواع جنس 1.I

لقد أنجزت مجموعة أبحاث بمخبر كيمياء النباتات بقسم الكيمياء جامعة منتوري- قسنطينة من قبل الأساتذة و الباحثين لدراسة و معرفة محتويات نبات القنطريون (*Centaurea*). من المركبات التي

حضيت بعناية الفلافونيدات و السيسكوي تربين لاكتون ، و من بين أنواع *Centaurea* التي تمت دراستها هي :

Nicaensis[36,37], *C. musimomum*[34,35], *C. pullata*[33], *C. calcitrpa* [31,32], *C. incana*[30] *C. C. furfuracea*[38,39]

C. napifolia l.[44,45], *C. granata* [43], *C. lippii* [42], *C. pungens* [41], *C. parviflora* [40].

وكانت النتائج كما يلي:

Centaurea incana .1.1.I :

هذه النبتة تستعمل من قبل سكان الأوراس بضواحي باتنة كدواء شعبي تقليدي حيث أن له تأثير فعال على الخلايا الكبدية كما أن جذوره أستعملت كدواء لبعض أمراض الكبد و هذا حسب الطريقة التي تشير لها االمنشورات[46].

، صيغ المركبات المفصولة ملخصة في 1992 مركبا فلافونيديا من هذه النبتة في سنة 14تم فصل الجدول (1-1)

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7
7,3’,5’- Tri Me- tricétine	OMe	OH	H	H	OMe	H	OMe
7,3'4'5’- Tetra Me-tricétine	OMe	OMe	H	H	OMe	H	OMe
7 - Glucosyl3,5'-diMe-myricétine	OH	OH	OMe	H	O-glu	H	OMe
6- C-glucosyl-o- glucosyl apigénine	H	OH	H	C-glu O-glu	OH	H	H
7- Glucosyl laricitrine	OMe	OH	OH	H	O-glu	H	H
6- Methoxy apigénine	H	OH	H	OMe	OH	H	H
6- Methoxy lutécline	OH	OH	H	OMe	OH	H	H
6- kaempférol Methoxy	H	OH	OH	OMe	OH	H	H
6- Methoxy quercétine	OH	OH	OH	OMe	OH	H	H
7- Methoxy 6- Glucosyl apigénine	H	OH	H	OMe	O-glu	H	H
7-Methyl apigénine galacturonide	H	OH	H	H	Me Galac	H	H
7- Glucosyl 6- Methoxy quercétine	OH	OH	OH	OMe	O-glu	H	H
3-O-ramno Glucosyl quercétine	OH	OH	O-glu O- rham	H	OH	H	H
6,8- di-C-glucosyl apigénine	H	OH	H	Glu	OH	glu	H

الجدول (1-1) يبين صيغ المركبات المفصولة من نبات *Centaurea incana*

خارج مخبرنا لفصل مركبات نذكر منها كما كانت هذه النبة موضوعا لبعض الدراسات:

من فصل مركبين من الجذور الفتية لهذه النبتة هما [46]تمكن أحد الباحثين 1982سنة :

المركب الأول 1,8,11,14-Heptadecatetraene

ويعرف هذا المركب باسم Aplotaxene

المركب الثاني 1,8-Heptadecadiene

المعروف تحت اسم Tetra-hydoaplotaxene

وفي سنة 1986 تم فصل 6 مركبات سيسكوي تربين لاكتون من سيقان و أوراق هذه النبتة [47] يمكن توضيح البنى الكيميائية لها كما يلي:

14
H
10
9
2
1
HO
3
8
OR
5
4
6
7
H
15
11
13
O
O
12
O

R

1
O
C
C
Me
CH_2

2
O
C
C
Me
O

5
O
C
C
OH
CH_2

3
O
C
C
Me
OH
Cl

	X	R
6	$-C(=O)-C(Me)=CH_2$	OH
4	$-C(=O)-C(Me)(-CH_2-O-)$ (epoxide)	Cl

Centaurea calcitrapa .2.1.I :

حيث فصل منها [48,31]من الناحية الفيتوكيميائية هذه النبتة تحتوي على عدة مركبات عديدة الفينول صيغ [31] مركبا فلافونيديا من هذه النبتة 12 تم فصل 1989و في سنة [49]مركبين من عائلة القلويدات هذه المركبات ملخصة في الجدول(2-1)

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7
Apigénine	H	OH	H	H	OH	H	H
Hispiduline	H	OH	H	OMe	OH	H	H
Pectolinargéne	H	OMe	H	OMe	OH	H	H
Jacéosidine	OMe	OH	H	OMe	OH	H	H
Kaempférol	H	OH	OH	H	OH	H	H
6-methoxykaempférol	H	OH	OH	OMe	OH	H	H
7-O-glucosylapigénine	H	OH	H	H	O-glu	H	H
3-O-glucosylquercétine	OH	OH	O-glu	H	OH	H	H
3-O-rutinosylkaempférol	H	OH	O-rutin	H	OH	H	H
7-O-glucosyl 6-methoxykaempférol	H	OH	OH	OMe	O-glu	H	H
3-O-glucosylkaempferol	H	OH	O-glu	H	OH	H	H
3-O-glucosyl 6- methoxy kaempférol	H	OH	O-glu	OMe	OH	H	H

الجدول(2-1) يبين صيغ المركبات المفصولة من نبات *Centaurea calcitrapa l.*

في سنة 1991 تم فصل مركب سيسكوي تربين لاكتون يسمى cnicine [32] ذو الصيغة الكيميائية التالية:

Cnicine

أما في سنة 1967 فقد فصل منها مركبان من نوع الجيرماكرانوليدات [50]. أما من الناحية البيولوجية فإنها تتمتع بسمية عالية [51] و تسبب هبوط في السكر [52].

Centaurea pullata .3.1.I :

من الناحية الفيتوكيميائية كانت هذه النبتة محل دراستين أعطت بنية سيسكوي تربين لاكتون [53] و مركبات من Prunasine و مركبات Cyano geniques مختزلة في الأوراق و الأكان (Les akenes) [54].

و في سنة 1991 تم بمخبرنا فصل مركبين جديدين من عائلة السيسكوي تربين لاكتون نوع الجيرماكرانوليدات (germacranolides) [33].

Dihydro-11β,13 cnicine

Dihydro-11β,13dehydroxy19 cnicine

Centaurea musimomum .4.1.I :

هذه النبتة لم تدرس من قبل و ذلك حسب البيبليوغرافيا و قد تمت دراستها بمخبرنا سنة 1996 وتم فصل مركبين جديدين هما [34] .

3-oxo-4α-hydroxy-15-hydroxy-1αH,5αH,6βH,
7αH,11βH-guai-10(14)-ene-6,12-olide

3-oxo-4α-acetoxy-15-hydroxy-1αH,5αH,6βH,
7αH,11βH-guai-10(14)-ene-6,12-olide

كما فصل منها في سنة 1998 إثنى عشرة (12) مركبا من عائلة السيسكوي تربين لاكتون نوع القايانوليدات(35) ذات الصيغ الكيميائية التالية :

	R_1	R_2
1	Ac	H
2	H	H
3	Ac	Ac

	R_1	R_2
4	$CH_2=C-CH_3$	H
5	Cl CH_2 C OAc CH_3	Ac
6	$CH_2=C-CH_2-OAc$	Ac

	R_1	R_2
7	$CH_2=C-CH_3$	H
8	C CH_3 O	Ac

	R
9	$CH_2=C-CH_3$
10	$CH_2=C-CH_2-OH$
11	(R) $-C(OH)(CH_3)-CH_2-Cl$
12	(S) $-C(OH)(CH_3)-CH_2-Cl$

Centaurea nicaensis .5.1.I :

بيوتانول لهذه النبتة التي تمت بمخبرنا أستطاع أحد الباحثين -عند الدراسة الفيتوكيميائية لمستخلص ن
(3-1). هذه النتائج ملخصة في الجدول [36]أن يفصل منها 12 مركبا فلافونيديا

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7
6,7 - Dimethoxy chrysoériol	OMe	OH	H	OMe	OMe	H	H
7-O-glucosyl isoorietine	OH	OH	H	glu	O-glu	H	H
6-O-glucosy isoorientinel	OH	OH	H	O-glu C-glu	OH	H	H
6-methoxy quercétine	OH	OH	H	OMe	OH	H	H
6-methoxy chrysoériol	OMe	OH	H	OMe	H	H	H
6-methoxy lutéoline	OH	OH	H	OMe	OH	H	H
6-methoxy kaempférol	H	OH	OH	OMe	OH	H	H
3'-methoxy salvigénine	OMe	OMe	H	OMe	OMe	H	H
6,8-di-c-glucosyl apigénine	H	OH	H	C-glu	OH	O-glu	H
7-O-glucosyl 6-methoxy quercétine	H	OH	OH	OMe	O-glu	H	H
7-O-glucosyl hispiduline	H	OH	H	OMe	O-glu	H	H
7-O-glucosyl isorhamunétine	OMe	OH	OH	OMe	O-glu	H	H

الجدول (1-3) يبين صيغ المركبات المفصولة من نبات *Centaurea nicaensis*

كما تمت دراسة مستخلص الكلوروفورم لهذه النبتة كذلك في مخبرنا سنة 2000 [37] حيث فصل منها أربعة مركبات من نوع السيسكوي تربين لاكتون عائلة الجيرماكرانوليدات ذات الصيغ الكيميائية التالية:

O C OH
1 C OH
O
HO O
O

O C OH
2 C
O OH
HO O
O

OH
3
HO O
O

OH
4
HO O
O

Centaurea furfuracea .6.1.I :

بيوتانول لهذه النبتة من طرف أحد الزملاء -في سنة 1996 تمت الدراسة الفيتوكيميائية للمستخلص ن
. و [38]الباحثين بمخبرنا حيث تم فصل 9 مركبات فلافونيدية من بينها مركب يفصل لأول مرة
يوضح هذه الصيغ(4-1)الجدول

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
Apigénine	OH	H	OH	H	H	OH
Hispiduline	OH	OMe	OH	H	H	OH
Circimaritine	OH	OMe	H	OMe	OH	OH
3-methyl kaempférol	OH	OH	H	OMe	H	OH
7-O-glucosyl apigénine	OH	H	O-glu	H	H	OH
7-O-glucosyl hispiduline	OH	OMe	O-glu	H	H	OH
7-O-glucosyl patulétine	OH	OMe	O-glu	OH	OH	OH
7-O-methyl glucoronyl hispiduline	OH	H	OMe glu	H	H	OH
7-O-methyl-glucoronyl apigénine	OH	OMe	OMe glu	H	OH	OH

الجدول (4-1) يبين صيغ المركبات المفصولة من نبات *Centaurea furfuracea*

كما أستطاع باحث آخر أن يفصل من مستخلصي الكلوروفورم و خلات الإيثيل سنة 2003 ثلاثة مركبات
. أما محتويات المستخلص اللاكتونية فلازالت (5-1) صيغها الكيميائية مبينة في الجدول[39]فلافونيدية
تحت الدراسة .

	R_1	R_2	R_3	R_4
5,7,4'-Trihydroxy 6-methoxy Flavone	OMe	OH	H	OH
5,4'-dihydroxy 6,7-dimethoxy Flavone	OMe	OMe	H	OH
5,7,3',4'-tetrahydroxy 6-methoxy Flavone	OMe	OH	OH	OH

الجدول (1-5) يبين صيغ المركبات المفصولة من نبات *Centaurea furfuracea*

Centaurea napifolia l. **.7.1.I :**

كانت هذه النبتة محل دراسة بمخبرنا سنة 1997 إذ أستطعنا أن نفصل منها مركب من عائلة السيسكوي تربين لاكتون نوع الجيرماكرانوليدات وخمسة مركبات فلافونيدية [44-45]. الصيغ الكيميائية لهذه المركبات هي الموضحة أدناه:

cnicine

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
3,3',4',5 – tetrahydroxy flavone	H	OH	OH	OH	OH
4',5,7' – trihydroxy 6 - methoxy flavone	OMe	OH	H	OH	H
4',5 - dihydroxy 6,7 - dimethoxy flavone	OMe	OMe	H	OH	H
4',5 - dihydroxy 3',6,7 - trimethoxy flavone	OMe	OMe	OMe	OH	H
5 - hydroxy 3',4',6,7 - tetramethoxy flavone	OMe	OMe	OMe	OMe	H

الجدول (1-6) يبين صيغ المركبات الفلافونيدية المفصولة من نبات *Centaurea napifolia l.*

I.1.8. *Centaurea parviflora* :

تمت دراسة هذه النبتة سنة 2003 بمخبرنا وفصل منها 4 مركبات فلافونيدية صيغها الكيميائية [40] موضحة في الجدول (1-7)

	R_1	R_2	R_3	R_4
5,3'- dihydroxy6,7,4'-trimethoxy flavone	*OMe*	*OMe*	*OH*	*OMe*
5,7 -dihydroxy6,3',4'-trimethoxy flavone	*OMe*	*OH*	*OMe*	*OMe*
5,4'-dihydroxy6,7,3' trimethoxy flavone	*OMe*	*OMe*	*OMe*	*OH*
5,7,4'-trihydroxy6,3'-dimethoxy flavone	*OMe*	*OH*	*OMe*	*OH*

الجدول (1-7) يبين صيغ المركبات المفصولة من نبات *Centaurea parviflora*

I.1.9. *Centaurea pungens* :

في سنة 2001 تمت دراسة هذه النبتة من قبل أحد الباحثين بمخبرنا و أستطاع أن يفصل منها 4 مركبات فلافونيدية [41] صيغها الكيميائية موضحة في الجدول(1-8) .

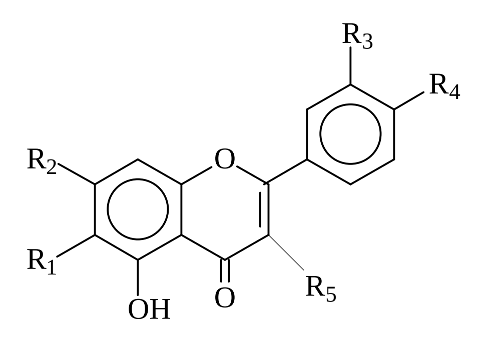
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
5-hydroxy 6,7,4'-trimethoxy flavone	OMe	OMe	H	OMe	H
5-hydroxy 6,7,3',,4'-tetramethoxy flavone	OMe	OMe	OMe	OMe	H
5,3'-dihydroxy 6,7,4'-trimethoxy flavone	OMe	OMe	OH	OMe	H
5,4'-dihydroxy 3,7-dimethoxy flavone	H	OMe	H	OH	OMe

الجدول (1-8) يبين صيغ المركبات المفصولة من نبات *Centaurea pungens*

I.1.10. *Centaurea lippii* :

كانت هذه النبتة محل دراسة من طرف أحد الباحثين بمخبرنا سنة 2002 [42] إذ أستطاع أن يفصل منها مركب من عائلة السيسكوي تربين لاكتون نوع الجيرماكرانوليدات و ثلاثة مركبات فلافونيدية . الصيغ الكيميائية لهذه المركبات هي الموضحة أدناه

cnicine



	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
6-C-glucosyl apigénine	Glu	OH	H	OH	H
3-O-glucosyl quercétine	H	OH	OH	OH	O-glu
3-O-rutinosyl kaempférol	H	OH	H	OH	O-rutin

الجدول (1-9) يبين صيغ المركبات الفلافونيدية المفصولة من نبات *Centaurea lippii*

2.I بعض أنواع جنس *Centaurea*. التي تمت دراستها في مخابرأخرى :

من بين أنواع جنس القنطريون التي تمت دراستها في مخابر أخرى حسب ما ذكر في البيبليوغرافيا منها:

C. asprra l. , C. pabotu , C. bella , C. mélitensis L. , C. collina , C. montana , C. nicolai

1.2.I. *Centaurea aspera l.* :

لقد كانت هذه النبتة هدفا للعديد من الدراسات في مخابر مختلفة حيث فصل منها عدد كبير من المركبات من عائلات كيميائية مختلفة

أ- الستروديدات (steroides) تم فصل مركبين هما sisterol , stigmasterol [55]

ب- المشتقات الإيرونية (derives uroniques) حيث توصلوا إلى فصل

7-O- Ethyl apigénineglucuronate [55]

ج- السيسكوي تربين لاكتون: لقد تم عزل عدة مركبات من عائلات مختلفة للسيسكوي تربين لاكتون منها:

- الإلمانوليدات (elemanolides) حيث تم فصل ثلاثة مركبات هي :

Dihydromélitensine , Isomélitensine , Mélitensine [56]

- الجرماكرانوليدات (germacranolides) تم فصل مركبين من هذا النوع هما :

stenophyllolyde , Dehydrostenophyllolyde [56]

- الأوديسمانوليدات (eudesmanolides) فصل مركبين من هذا النوع هما :

Eudesmane-1 , Eudesmane-2 [56]

د- التربينات متعددة الأكسجين فصل ثلاثة مركبات من هذا النوع نذكر منها Vonifoliol [56]

ه- les glycosides cyanogeniques تم فصل مركبين هما : Prunasine , Butenoyleprunasine [57]

I.2.2. *Centaurea pabotu* : أدت الدراسات الخاصة بهذه النبتة إلى تعيين مركبين من نوع القايانوليدات لاكتون تنتمي إلىعائلة السيسكوي تربين (guaianolides) هما:

11,13-Dihydrodeacylcynaropicrine , Aguerine-A [58]

I.2.3. *Centaurea bella* : مركبان من نوع وهما Cibelline-O , Cibelline-N من هذة النبتة تم فصل السيسكوي تربين لاكتون عائلة القايانوليدات(guaianolides) [59]

I.2.4. *Centaurea melitensise l.* : فصل من هذه النبتة ثلاثة أسترويدات هي :

b-Sisterol3-o-D-glucoside , b-Sisterol , Stigmasterol [60]

I.2.5. *Centaurea collina* : أعطت هذه النبتة مركبات من نوع الكومرين (coumarine) منها :

Scoparone , Scopalétine [61]

I.2.6. *Centaurea montana* : فصل منها عدد من الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة نذكر منها [62]

$$CH_3\text{-}CH{=}CH(C\equiv C)_4\text{-}CH{=}CH_2$$

$$CH_3\text{-}(CH{=}CH)_2C\equiv C(CH{=}CH)_2(CH_2)_nCHO \quad / \quad (n=3\text{-}6)$$

I.2.7. *Centaurea nicolai* : دراسة هذه النبتة أدت الى فصل خمسة مركبات من نوع السيسكوي تربين لاكتون عائلة *القايانوليدات*(guaianolides) [63] صيغها الكيميائية موضحة كما يلي

	R	R_1	R_2
1	Ac	H	H
2	Ac	H	OH
3	H	H	OAc
4	Ac	H	OAc
5*	Ac	H	H

***** 10*b*, 14*b* -epoxy**

الجدول (1-10) يبين صيغ المركبات المفصولة من نبات Centaurea nicolai

يعتبر منتوج الميتابوليزم الثانوي ذو فائدة عظيمة من حيث تأثيره الفيزيولوجي ونشاطه البيولوجي على أعضاء الجسم الحيواني والإنساني ، هذا ما جعل العديد من الباحثين في مجال الكيمياء النباتية (phytochimie). يولون إهتماما كبيرالدراسة مختلف العائلات النباتية.

من بين العائلات التي حضيت بمثل هذه الدراسات عائلة النباتات المركبة (compositae) التي تضم العديدمن الأجناس من بينها جنس السونتوريا (*Centaurea*) الذي وقع إختيارنا عليه ضمن مشروع دراسة وتقييم الثروات النباتية الجزائرية وخاصة بعض النباتات المستعملة في الطب الشعبي .

جنس السونتوريا (*Centaurea*) يضم عدد كبير من الأنواع . قمنا في عملنا هذا بدراسة نوعين هما :

acaulis L. و *maroccana.*

يحتوي جنس السونتوريا (*Centaurea*) الذي نحن بصدد دراسته على العديد من عائلات المركبات الكيميائية المختلفة .

من أهم عائلات المركبات الكيميائية المتولدة من إصطناع الميتابوليزم الثانوي في جنس السونتوريا (*Centaurea*) : الفلافونيدات والسيسكوي تربين لاكتون وتعتبر نباتات جنس السونتوريا (*Centaurea*) ذات إنتشار واسع في بلادنا خاصة في الشرق والجنوب الشرقي .

لقد أنجزت مجموعة أبحاث بمخبر كيمياء النباتات بقسم الكيمياء جامعة منتوري- قسنطينة من قبل الأساتذة و الباحثين لدراسة و معرفة محتويات نبات القنطريون (*Centaurea*). من المركبات التي حضيت بعناية الفلافونيدات و السيسكوي تربين لاكتون ، و من بين أنواع *Centaurea* التي تمت دراستها هي :

C. Nicaensis[36,37], *C. musimomum*[34,35], *C. pullata*[33], *C. calcitrpa* [31,32], *C. incana*[30]

C. furfuracea[38,39]

C. napifolia l.[44,45], *C. granata* [43], *C. lippii* [42], *C. pungens* [41], *C. parviflora* [40].

وكانت النتائج كما يلي:

الفـــصـــــــــــل الثاني

التعريف بالعائلة الكيميائية للسيسكوي تربين لاكتون

التعريف بالعائلة الكيميائية للسيسكوي تربين لاكتون :.II1.

مدخل : تكون السيسكوي تربينات اللاكتونية مجموعة هامة من المركبات الطبيعية ذات فعالية **.II1.1.**
وحددت Asteraceaeأغلبيتها من [64-67] بيولوجية كبيرة تم الكشف عنها في أكثر من 15 عائلة نباتية
[68] سنة 1930 في صورة بلورات α-Santonineأكثر من 4000 صيغة بنيوية حيث كان تاريخ فصل أولها
.

α - Santonine

اللاكتونات السيسكوي تربينية هي قسم من التربينات يتكون الهيكل الأساسي لها من 15 ذرة كربون ، ـ لاكتون . تتشكل طبيعيا داخل النباتات عن طريق تكاثف ثلاثة γوتحتوي على الأقل على المجموعة وحدات الإيزوبرين التي تتحد على شكل (رأس - ذيل) ليتكون المركب
Tri methyldodécane 2,6,10-كما هو موضح في الشكل) 2 – 1)

الشكل(1-2)
Tri methyldodecane 2,6,10-

هذا الأخير يشكل الهيكل الأساسي لأغلبية العائلات السيسكوي تربينية اللاكتونية .

إن كيمياء السيسكوي تربين لاكتون تشكل أساس اللاكتونات الطبيعية التي فصلت من مختلف العائلات النباتية مثل Les magnoliacées , les amarantacées , les aristolochiacées , les ombellifènes و composées les.

أما بالنسبة للكيمياء الفراغية فواضح أنها تتبع المستبدلات خاصة على ذرات الكربون التالية $C_{(8)}$, $C_{(7)}$, $C_{(6)}$ و $C_{(11)}$ وغالبا ما تكون الرابطة $O - C_{(6)}$ α والرابطة $C_{(7)} - C_{(11)}$ تكون β كما في الشكل (2-2)

الشكل(2-2)

من السيسكوي تربين لاكتون %90 الأعمال المنجزة على مختلف العائلات النباتية توضح أن حوالي الطبيعية قد فصلت إنطلاقا من العائلة المركبة [69] ، حيث تعتبركناتج ثانوي من عمليات الميتابوليزم بينت الدراسات أن النباتات الغنية بالسيسكوي تربين لاكتون هي نباتات مستعملة بكثرة في الطب الشعبي ، كما أنها تتميز بطعم مر إذ يمكن إستعمال هذه الميزة في الإختبار الأولي للنبتة.

II..1 .2 الإصطناع الحيوي (Biogénèse):

الإصطناع الحيوي لمختلف أنواع الهياكل السيسكوي تربينية اللاكتونية تطرق إليها حديثا Fischer (70) وكانت أول فرضية على الإصطناع الحيوي الخاص بالمركبات التربينية قد صيغت من قبل Ruzicka بعد ذلك قام Hendrickson بوضع كل مراحل الإصطناع الحيوي الممكنة خاصة إنطلاقا من [72, 71] وحدات الأسيتات التي تشكل المينانولات من خلال تكاثف ثلاثة وحدات ، التي تعطي الإيزوبنتيل بيروفوسفات من خلال إزالة الكاربوكسيل ، نزع الماء والأسترة [73] (الشكل 2-3) .

الدراسات الأخرى الخاصة بالإصطناع الحيوي للإزوبرنويد حيث تنتمي السيسكوي تربين قد صيغت إنطلاقا من أعمال تخص ثلاثي التربين (triterpenoides) و السترويدات (steroides) [74].

CH_3COO^- $+CH_3COO^-$ → $CH_3COCHCOO^-$ $+ CH_3COO^-$ →

OH
H_3C
O^-
O^-
O

HO Me
H^+/H_2O
hydrata
Enz
O^- O O O^-

HO Me
$1.H_2$
2.Reaction
Enz
O^- O OH

HO Me
Phospho
HO O OH
acide mevalonique

PO Me
HO O OH

$-CO_2$

OPP
3-iso penthyl pyro phosphate

OPP
H

OPP + OPP
H
PPO
Farnysil pyro phosphate

H_2O

OH
OU
OH
cis
monoterpene
trans

OPP + OPP
OPP
Geyranil pyro phosphate

O O
Germacranolide(EE)

O O
Heliangolide(ZE)

O O
Melampolide(EZ)

O O
Germacranolide(ZZ)

مراحل الإصطناع الحيوي لللاكتونات السيسكوي تربينية: (4-2)الشكل

إن الإحتمالات لهذه الوحدات الثلاثة حسب الوضع (رأس ، ذيل) تشكل الفرنزيل بيروفوسفات ومن خلال الكيمياء الفراغية للروابط المضاعفة الثلاثة فإن الفرنزيل يمكن أن يتواجد على شكل أربعة (4) مماكبات هندسية من اللاكتونات السيسكوي تربينية وحيدة الحلقة. هذه الإيزوميرات المتكونة أساسا من الذي بنيته يمكن أن تستنتج من الإيزومير الهندسي للفرنزيل germacra-1(10),4(5) diene-6,12 olide بيروفوسفات الموافق وذلك بعد التحلق ، أكسدة مجموعة مثيل الإيزوبروبيل ، أكسدة ذرة الكربون (6) وغلق على الأكسجين للوضيفة الهيدروكسيلية.

وذلك حسب الشكل(2-4) [76,75] .لاكتون يظم عدة إمكانياتγالتصنيع الحيوي للحلقة

- أولها تبيين الأكسدة على الكربون عن طريق الوظيفة الإبوكسيدية .
- ثانيها الأكسدة عن طريق الهيدروبيروكسيد ، وتظهر على مجموعة الألدهيد أو الكربوكسيل التي تتأسترحلقيا في الموقع 6 أو 8 حيث أن المجموعة الهيدروكسيلية تكون خاصية من الأكسدة الأنزيمية . وهذا خاص بأغلبية الهياكل السيسكوي تربينية اللاكتونية كما يوجدنوع أخر من التحلق اللاكتوني بين C_9-C_8 لكنه أقل إنتشارا .

(oxo) حيث تتشكل الوظيفة les drimanolidesتوجد مجموعات أخرى من السيسكوي تربين لاكتون مثل .لاكتون إنطلاقا من مجموعات أخرى ميثيلية للهيكل السيسكوتربيني.γأكسو للمجموعة

أنواع أخرى للهياكل الكربونية للاكتونات السيسكوتربينية تتشكل من تفاعلات التحلق ، من كسر الرابطة وإعادة ترتيب ...... إلخ.

: التغيرات الثانوية للهياكل الكربونية كثيرة وتتركز حول

حيث أن هذا الأخير هو trans-12,6 و trans-12,8 , cis-12,6 , cis-12,8 - اللاكتون الذي يمكن أن يكون دائما α.لاكتون ، والبروتون 7 في الإتجاه γميثلين. .αالأكثر تواجدا . ويكون بصفة عامة من نوع ما عدا في المركبات المفصولة من الفطريات .[78,77]

- يمكن للمجموعة الميثيلية أن تحمل الوظائف الكحولية ، الأحماض الكربوكسيلة وتشكل بذلك مراكز كيرالية[77].

، هيدروكسيلات [79]- كما يمكن للروابط غير المشبعة أن تؤكسد ، ترجع أو تستبدل إلى إيبوكسيدات . [81,77] أو هالوجينات[80]

، وينتج ذلك من الإتحاد مع الأحماض [83,82]- غالبا ما تكون الوظائف الهيدروكسيلية مؤسترة الأليفاتية ذات الوزن الجزيئي الضعيف .

ـغير المشبعة . هذه الوظائف β,α- تتميز بعض اللاكتونات السيسكوي تربينية بالألدهيدات والسيتونات
.[84]لها الخاصية الألكيلية ، و بالتالي يمكن أن تتفاعل مع النيكليوفيلات البيولوجية ، خاصة الثيولات
بين (Biogénétique)إن التنوع الكثير لهذه المركبات يرجع في حقيقة الأمر إلى وجود علاقة بيو وراثية
مختلف أنواع الهياكل السيسكوي تربينية اللاكتونية رغم عدم وجود دليل قطعي فيمكن قبول أن أغلبية
-5).2الهياكل السيسكوي تربينية اللاكتونية تشتق من الجرماكرانوليدات وهذا ما يبينه الشكل (

الإصطناع الكلي للسيسكوي تربين لاكتون..II3.1

أحتل الإصطناع الكلي للسيسكوي تربين لاكتون مجالا واسعا في أبحاث الكيمياء العضوية خلال السنوات الخمسين الأخيرة . ونظرا لكون اللاكتونات السيسكوي تربينية قسم مثير من المركبات سيما في الفعالية الطبية ، فلقد لفت هذا إنتباه الباحثين الكيميائيين إلى الطبيعية السيسكوي تربينية لا أهمية الإصطناع العضوي لها عبر السنوات الأخيرة من القرن العشرين وإستثمارها في المجال الصناعي .

عبر costunolide و dihydrocostunolideونذكر على سبيل المثال إصطناع المركبين الجرماكرانوليديين
.[85]-6) 2 الإضافة ، إعادة الترتيب ... تبعا للشكل (:سلسلة من التفاعلات الكيميائية

بين اللاكتونات السيسكوي تربينية التي سمحت (biogénétique)نشير كذلك إلى أهمية العلاقة البيووراثية بتوسيع نطاق البحث في الإصطناع الكلي للمركبات السيسكوي تربينية اللاكتونية وهذا ما سنوضحه فيما بعد .

ومن أحدث الطرق التي توصل إليها الباحثون في مجال الإصطناع الكلي للمركبات السيسكوي تربينية
من عائلة ، حيث تم إصطناع مركب(synthèse stéréocontrolée)اللاكتونية طريقة المراقبة الفراغية
لا يتوفر طبيعيا وذلك إستنادا على الكيمياء العضوية التنقستانية pseudoguaianolideالبسودوقايانوليدات
، وكانت الخطوة المهمة في هذا التفاعل الأليلة داخل الجزيئة (organotungsten)
مع إحترام للكيمياء الفراغية له حيث ساعدت على الإصطناع الكلي (Allylation intra moléculaire)
:للمركبات السيسكوي تربينية التالية
Aromatine , Graveolide , Aromaticine و Confertine [86]
تبعا للشكل (2-7) .

O

H_2C-OOH

$HOCH_2$

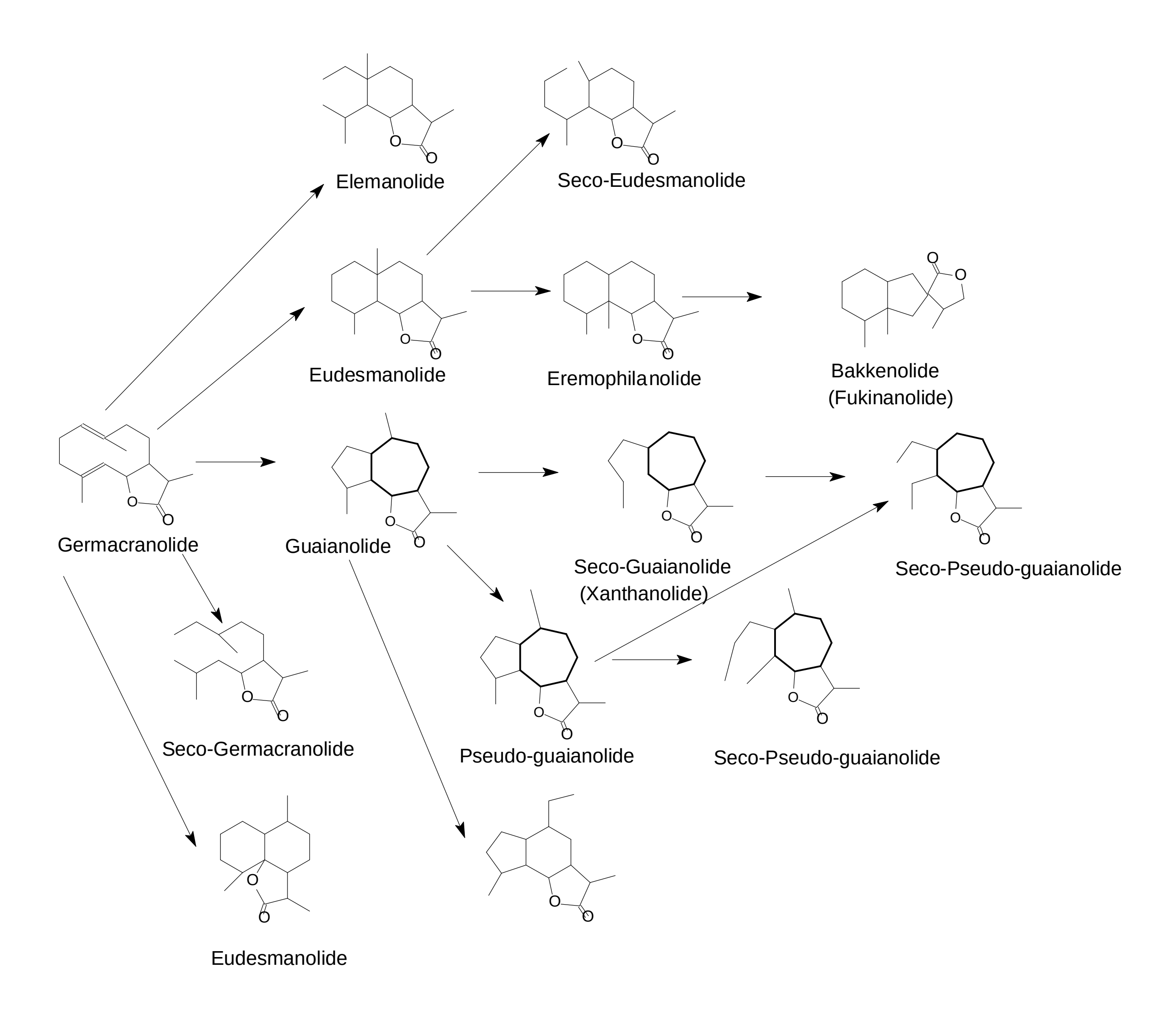
OHC

8 O O 7 6

8 7 6 HOOC

8 7 6 O O

الشكل (4-2): الإصطناع الحيوي للحلقة اللاكتونية



الشكل (5-2): العلاقة البيووراثية بين مختلف أنواع الهياكل السيسكوي تربينية اللاكتونية

1.LDA/ I CO_2Me
2.NaOMe
3.Li(S-Bu)$_3$BH

1.LiAlH$_4$
2.O-NaO$_2$C$_6$H$_4$SeCN/ Bu$_3$P
3.H$_2$O$_2$

OH

1.EtCOCl/pyr
2.LDA/TIPSCl

OTIPS

200^{0}C

OTIPS

CO$_2$TIPS

1.KF
2.CH$_2$N$_2$

CO$_2$Me

1.mCPBA
2.OsO$_4$

OH

1.PDC
2.NaBH$_4$

OH

1.MsCl
2.Rh$_2$(O$_2$C$_7$H$_{15}$)$_4$ dimethldiazomalonate
3.TBAO

dihydrocostunolide

ccostunolide

الشكل (6-2) : الإصطناع الكلي للمركبين dihydrocostunolide و costunolide

Aromaticine

Graveolide

Aromatine

Confertine

CO_2R'

CpW(NO)I

CHO

Pseudoguaianolide

الشكل(7-2) بعض المركبات السيسكوي تربينية المصنع كليا

II4.1.. الفعالية البيولوجية للسيسكوي تربين لاكتون.

مضادة :تشكل اللاكتونات السيسكوي تربينية تنوع كبير في الفعالية البيولوجية ، حيث أنها مركبات

، مضادة [89] ، مسممة للخلايا العصبية [92-89]، مضادة للإلتهاب [89] ، مضادة للقرحة [87-89]للورم

،[99] ، مضادة للتاكسد antifeedent [98] ، [97-96] ، مضادة للبكتيريا [95-93]للسرطان

، مضادة للفطريات [103] ، مضادة للوكيمياء[102,101,99,96] ، سامة للخلايا antineoplastique [100]

antiprotazoal : ، كما تتميز بأنها (antagonistique) [105] ، مضادة للفعل [89] ، منشطة للقلب [104,79]

، schistosomicidale [88] ، antihelminthique [88] ، [88]

، وأكثر البحوث الطبية حداثة هو إمتلاكها لفعل التثبيط للإنزيم [89] و مضادة للشقيقة analgésique [88]

.aromatase [107] والإنزيم [106] cyclooxygenase

حيث ساعدت هذه الميزة على التداوي [108]كما أهتمت بالصفات المثبطة عند الجرماكرانوليدات بالكيمياء ضد السرطان .

ونذكر على سبيل المثال نشاط بعض المركبات السيسكوي تربينية اللاكتونية ، فالمركبين

المميتة T الوظيفة المسممة للخلايا اللمفاوية : لهما تأثير مثبط على costunolide و dihydrocostunolide

.[112] والفيروس الكبدي [111] وتشكيل عامل الوخز الورمي [110] ، تشكيل أكسيد النيتريك [109]

عدة دراسات أهتمت بالفعالية السمية والأليلوباتية للسيسكوي تربين لاكتون حيث تطرق لها حديثا

.elakovich [114] و picman [65] ، fischer[113]

فقد كان هدفا للعديد helénalineونظرا للسمية العالية التي يتميز بها المركب السيسكوي تربيني اللاكتوني

، حيث أشارت هذه الأخيرة إلى أن النظام الميتابوليزمي [116,115]من الدراسات المخبرية

بالإضافة إلى ذلك فهو helénalineالميكروزومي الكبدي والأعضاء اللامفاوية تضعف تحت تأثير ال

[90] للأطراف الخلفية للجردان carragen-inducededema ، يسهل [117]يكتسب فعالية مضادة للوكيمياء

. [118]ويمنع ويأخرنمو الخلايا السرطانية

(cyclooxygenase) يبينان فعل التثبيط على التحلق الأكسيجيني enceline وparthenolideكما أن المركبين

.[106]

فله تأثير مخذر وفعالية نضادة للبكتيريا glaucolide Bأما بالنسبة للمركب السيسكوي تربيني اللاكتوني

والفعاليتين clastogénique in vivo ، حيث توصل الباحثون حديثا إلى أن هذا المركب يكتسب الفعل [119]

لكن مع الحذر في الإستعمال الطبي لهذا in vitro على الغدة اللمفاوية للإنسان cytotoxique و clastogénique

.[120]المركب ، نظرا للسمية العالية التى يتميز بها

إذا مما سبق ذكره ، تلعب اللاكتونات السيسكوي تربينية دورا هاما في الفعالية البيولوجية ، هذه الأخيرة كما بينت الدراسات ترتبط دون شك بالخصاص الكيميائية و العوامل البنيوية لهذه المركبات [124-121].

ونلخص هذه العوامل في النقاط التالية:

- توفر مراكز الكيلية كالإبوكسيدات ، المجموعات الكربونيلية المترافقة α- ميثيلين-γ-لاكتون هي خصائص مشتركة لمعضم اللاكتونات السيسكوي تربينية ، حيث يعتبر
- α- ميثيلين-γ-لاكتون من بين العوامل المحددة للفعالية السمية و خاصية النمو المنتظم عند النبات [65] .
- فلقد تبين أن ما يميز فعالية السيسكوي تربين اللاكتون in vivo و in vitro إحتوائه على الوظيفة الأسترية α–β غير المشبعة كسلسلة جانبية مجاورة ل -γ-لاكتون [126,125].
- وجود الوظيفة acétoxy في الموقع15 يزيد في الفعالية المضادة للورم in vivo [87] .
- وجد أن حلقي البنتانون –β– مستبدل و الجزيئ α- ميثيلين-γ-لاكتون والسلسلة الأسترية الجانبية

  تلعب دورا كبيرا في الفعالية المضادة لللوكيمياء 388. p [128] .
- يعتبر إرتباط اللاكتونات السيسكوي تربينية تساهميا مع المجموعات sulfidryl للجزيئات البيولوجية عن طريق إضافة michael ذو أهمية بيولوجية شأنه شأن الثيولات الأنزيمية [139,128] .
- إن الفعالية الكبيرة للجيرماكرانوليدات مرتبطة بدرجة الليبوفيلية التي يحتاجها السيسكوي تربين اللاكتون ليتغلغل عبر جدار الخلية الفطرية حيث تظهر هذه الخاصية لتلعب دورا هاما في الفعالية المضادة للفطريات . فعندما يكون التركيب الكيميائي لجدران الخلية جد ليبوفيلي فهم يمثلون بذلك خواجز عريضة لتغلغل المركبات الهيدروفيلية وتأخرإنتقال المركبات القطبية الليبيدية الخارجية [105] . ومن هنا فقد تبين أن هناك علاقة عكسية بين القطبية و الفعالية المضادة للفطريات للاكتونات السيسكوي تربينية ، حيث توصل الباحثون إلى أن α- ميثيلين-γ-لاكتون ذو القطبية المنخفضة نسبيا هو المسؤول عن الفعالية المضادة للفطريات [131,130] . فبالنظر إلى وقت إحتجاز المركبات السيسكوي تربينية اللاكتونية في عمود RP-18 ، فإن القطبية تتناقص [105,79] من :

  Eudesmanolide > élémanolide > gérmacranolide

التي تبين صفاتها اللاكتونية إلى إسم شائع يأخذ عموما من Olideالتسمية : بسيطة حيث تضاف اللاحقة

الأصل النباتي.

التصنيف حسب الهيكل الكربوني :5.1.II.

السيسكوي تربين لاكتون التي تتشكل إنطلاقا من الفرنزيل بيروفوسفات و تصنف حسب عدد حلقات الهيكل الكربوني .

السيسكوي تربين لاكتون غيرالحلقية :1.5.1.II.

للهيكل $C_{(2)}$ - $C_{(3)}$ الهيكل الكربوني لهذا النوع من اللاكتونات يمكن أن يتكون من تكسير الرابطة حيث يمكننا أن نقدم مثال على ذلك le secogermecranolide-2,3 وحيد الحلقة المتمثل في Germacrane pallescensine 3.

OH
O
O

Pallescensine 3

(الشكل 2 - 8)

السيسكوي تربين لاكتون وحيدة الحلقة :2.5.1.II.

الجرماكرانوليدات 1.2.5.1.II.(Les germacranolides):

هيكلها القاعدي يتكون من حلقة ذات عشرة ذرات كربون أغلبها يحتوي على رابطتين مضاعفتين بين وتختلف عن بعضها في الكيمياء الفراغية لهاتين الرابطتين .[132] $C_{(10)}$ و $C_{(1)}$ ، $C_{(5)}$ و $C_{(4)}$

الهليانقوليدات 1.1.2.5.1.II.(Les heliangolides):

هي عبارة عن جرماكرانوليدات مع وجود رابطة مضاعفة على شكل مفروق (E) (C(10) و C(1)) وأخرى على شكل مقرون (Z) (C(4) و C(5))

الملامبوليدات 2.1.2.5.1.II. : (Les melampolides)

هي عبارة عن جرماكرانوليدات مع وجود هندسة للروابط المضاعفة معاكسة لما هي عليه في حالة الهليانقوليدات .

إلى جانب هذه الأنواع من الجرماكرانوليدات تم فصل مجموعات أخرى بأوضاع أخرى للروابط المضاعفة .

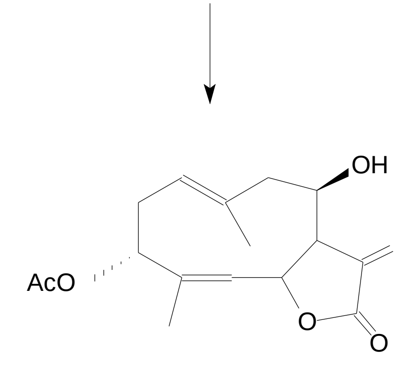
Germacranolide

Eupatolide

Melampolide

Lactuside A

Heliangolide



Eupaformonine

الشكل(2 - 9) يوضح بعض الأمثلة عن السيسكوي تربين لاكتون وحيدة الحلقة

.2.2.5.1. II،1- السكوأودسمانوليدات 10 (Les seco-eudesmanolides-1,10):

تتكون من تفكك السيسكوي تربين ذات الهيكل الكربوني ثنائي الحلقة السداسية وتعتبر كمشتقات ثانوية

يوضح مثالين على ذلك :(2-10)والشكل

R = $C_4 H_7$: eriolagine

R = $C_3 H_5$: eriolanine

الشكل (2 - 10)

.3.2.5.1. II الإليمانوليدات (Les elemanolides):

هي عبارة عن السكوأودسمانوليدات 3,2- يتكون بإعادة ترتيب كوب (Cope)لــــ

germacranes -1(10) 4(5) dienolides. وقد تم وصف عدد كبير من هذه المركبات الطبيعية

يوضح مثال على ذلك(2-11)والشكل

dehydromelitensin

الشكل (2 - 11)

.4.2.5.1. II الكزانثانوليدات (Les xanthanolides) :هي عبارة عن سكو-قايانوليدات -4 ، 5 ، عدد كبير قايانوليدات -4 ،5 السكو-من هذه المركبات الطبيعية موصوف في البيبليوغرافيا ويمكن أن نذكر السكو-بسودوقايانوليدات -4 ، 5 والشكل (2-12) يوضح مثالين على ذلك

tomentosin deacetylinculicin

الشكل (2 - 12)

.3.5.1. II: السيسكوي تربين لاكتون ثنائية الحلقة

تتوزع معظم السيسكوي تربين لاكتون ثنائية الحلقة في المجموعات التالية الأودسمانوليدات (les eudesmanolides) ، القايانوليدات (les guaianolides) ، البسودوقايانوليدات (les pseudo guaianolides) ، الإرموفيلانوليدات (les eremophilanolides) ، والباكنوليدات (les bakkenolides).

1.3.5.1. II الأودسمانوليدات (Les eudesmanolides):

تسمى أيضا السلنانوليدات (Selenanolides) ، تتشكل أساسا من الهيكل : di methyl-1,7 iso propyl -4 bicyclo [4.4.0] decane الذي ينتج عن الهيكل جرماكران germacrane بواسطة تحلق trans annulaire بين $C_{(5)}$ و $C_{(10)}$ ويكون حلقتين سداسيتين والثلاثة لاكتونات السيسكوتربينية الأكثر إنتشار هي الموضحة في الشكل (2-13)

α- Santonine　　Tanacetine　　Chrysanine

الشكل (2 - 13)

II .2.3.5.1. القايانوليدات (Les guaianolides):

الذي ينتج من الهيكل dimethyle-2,8 iso propyl -5 bicyclo [5,3,0] decane هيكلها القاعدي يشكل من : ويكون حلقة خماسية و أخرى $C_{(1)}$ و $C_{(5)}$ بين Trans annulaire بواسطة تحلق (germacrane)جرماكران يوضح (14-2) الشكل L'azulène سباعية . معظم مركبات هذا النوع تعطي بنزع الهيدروجين مشتقات مثالين على ذلك

deacylcynanopicrin　　Zaluzanin C

الشكل (2 - 14)

II .3.3.5.1. البسودو قايانوليدات (Les pseudo guainolides):

. $C_{(5)}$ إلى الموقع $C_{(4)}$ بعد هجرة مجموعة الميثيل من الموقع (guaiane)تتكون إنطلاقا من الهيكل قايان المركبات الطبيعية من هذا النوع التي صيغت في البيبليوغرافيا أغلبها وجدت في العائلة المركبة للقارة الأمريكية والشكل (13-2) يوضح مثالين على ذلك

neo pulchelin   Pulchelin

الشكل (2 - 15)

4.3.5.1. II الإرموفيلانوليدات (Les enemophilanolicks):

تتكون إنطلاقا من هيكل الأودسمان (eudesmane) مع هجرة ميثيل الموقع $C_{(10)}$ إلى الموقع $C_{(5)}$. كل الإرموفيلانوليدات التي صيغت في البيبليوغرافيا حتى الآن مجموعتها اللاكتونية تغلق في الموقع $C_{(8)}$ كما هو موضح في الشكل (2-16)

Xanthanene

الشكل (2 - 16)

5.3.5.1. II الباكينوليدات (Les Bakkenolides):

تسمى كذلك الفكنانوليدات (Fukinanolides) هي المجموعة تنتج من إعادة ترتيب الرابطة $C_{(8)}$ - $C_{(9)}$: للهيكل الإرموفيلانوليدي إلى الرابطة $C_{(9)}$ - $C_{(7)}$. عدد كبير من المركبات الطبيعية من هذا النوع قد فصلت ، الشكل (2 - 17) يمثل إحداها.

Fukinolide

الشكل (2 - 17)

.4.5.1. II: السيسكوي تربين لاكتون متعددة الحلقات

توجد لاكتونات سيسكوتربينية ثلاثية الحلقة ، كما توجد اللاكتونات السيسكوتربينية ذات عدد كبير من الحلقات كما هو موضح في الشكل (18-2)

Ivaxilaxine Limisantonine

الشكل (2 - 18)

.6.1.II: المجموعات الوظيفية

السيسكوي تربين لاكتون تملك عدد كبير من المجموعات الوظيفية التي تحتوي عموما على ذرات الكربون ، الأكسجين والهيدروجين وهي مجموعات كربوكسيلية حرة أو أستيرية ، مجموعة أكسوجينية وخاصة الإيبوكسيدات ، أسيتات ومجموعات أخرى بالإضافة إلى الروابط المضاعفة .

أغلب اللاكتونات السيسكوتربينية المفصولة من العائلة المركبة تتميز بتوضع (تموقع) الرابطة المضاعفة (exocyclique) بين $C_{(11)}$ و $C_{(13)}$ المرافقة للحلقة اللاكتونية وهي التي تجعل هذا النوع من المركبات فعالا بيولوجيا بعض السيسكوي تربين لاكتون الطبيعية تحتوي على ذرات الكلور ، الأزوت ، الكبريت [134,133]. كما توجد مركبات تحتوي على مستبدلات سكرية كما هو موضح في الشكل (19-2).

19 - desoxy - Chlorojanerine

3 β - D - gluco pyranoside Integrifoline

Neo pulchelidine

S - Fukinolide

الشكل (2 - 19)

البيبليوغرافيا تبين بأن المجموعة الوظيفية الأكثر تواجدا في اللاكتونات السيسكوي تربينية هي مجموعة الأستر التي غالبا ما تكون باقي حمض الخل أو باقي الحمض المشبع أو غير المشبع بأربعة ذرات كربون ، كحمض الإيزوبوتريك أو بخمس ذرات كربون كحمض إ يزوفاليريك.

أسترات الأحماض رباعية أو خماسية الكربون غالبا ما تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل حرة أو مؤسترة ، الرابطة المضاعفة ، الحلقة الإيبوكسدية ، ذرة الكلور........إلخ.

الأسترة بواسطة حمض عطري أقل تواجدا في المركبات الطبيعية المفصولة من العائلة المركبة، لكن أكثر تواجدا في اللاكتونات التي تأتي من عائلة (les ombelliferès كما في الشكل (2 ــ 20).

يمكننا أن نستنتج أن السيسكوي تربين لاكتون الطبيعية غالبا ما تحتوي على مجموعة أو مجموعتين أسترية الشكل (2 ــ 20).

Centaure pensine "composées"

Malafile

Eupassofiline "Composées"

الشكل (2 - 20)

الفــصــــــــل الثالث

التعريف بالطرق المستعملة في دراسة
السيسكوي تربين لاكتون

طرق الكشف : 1.III

تتميز النباتات التي تحتوي على السيسكوي تربين لاكتون بذوق مر حيث تعتبر الميزة الأولى لإختيار النبتة .

بعد قطف النبتة وتجفيفها تقسم إلى مختلف أجزائها سوق ، أوراق و أزهار ...الخ .

بعد ذلك نأخذ من كل جزء غرامات معدودة ونجري لها عملية إستخلاصات متتالية بواسطة عدد من المذيبات ذات القطبية المتزايدة مثلا إثر البترول (40 - 60) ، كلوروفورم ، خلات الإيثيل وأخيرا ميثانول أو إيثانول .

بعد تبخير المذيب "تركيز" نسجل أطياف تحت الحمراء (IR) حيث المنطقة 1700 - 1800 سم$^{-1}$ التي تميز عصابة إمتصاص المجموعات γ-لاكتون مشبعة (1780 سم$^{-1}$) ، γ-لاكتون غير مشبعة (1755 سم$^{-1}$) .
كما يجب أن نشير إلى أنه في هذه المنطقة توجد عصابات مميزة لمجموعات أخرى مثل الأسيتات (1740 سم$^{-1}$) .

الأسترات المشبعة (1735 سم$^{-1}$) ، أسترات α ، β غير مشبعة (1720 سم$^{-1}$) نستنتج عندئذ بأن هذا الكشف غير مطلق وأن طيف إمتصاص تحت الحمراء يمكن أن يقودنا إلى نتيجة إيجابية ، يمكن أن تتبع هذه النتيجة بتسجيل طيف RMN-^{1}H للمستخلص حيث يمكننا مشاهدة إشارات مميزة للروابط الثنائية خارج الحلقة والخاصة باللاكتونات السيسكوي تربينية . لكن لا يمكن أن نحكم بصفة نهائية على وجود السيسكوي تربين لاكتون في عينة إلا بعد عمل طويل يتمثل في الفصل الكروماتوغرافي مصحوبا بصبر ، والذي يتأكد فيما بعد بواسطة طرق التحليل الفيزيائية للمركبات المفصولة .

طرق الإستخلاص :2.III.

إجابية ، تتبع بعملية إستخلاص لأكبر كمية RMN-^{1}H و (IR)إذا كانت نتيجة الكشف بواسطة مطيافية ممكنة بواسطة الميثانول أو مزيج (ميثانول – ماء) بعد التركيز وإضافة كمية محددة من الماء المقطر الشموع والدهنيات والبروتينات ومركبات تفكك الكلوروفيل بالترسيب مع من نتخلص [137 , 136] أو بالإستخلاص بواسطة مذيب غير قطبي كالهكسان أو إثر البترول $(CH_3COO)_4$ Pb [135]) الطبقة المائية تستخلص بالكلوروفورم ، المستخلص $(CH_3COO)_4$ Pb بعد الترشيح (حالة إستعمال المحصل عليه من المفروض أن يحتوي على السيسكوي تربين لاكتون وكميات قليلة من مركبات أخرى أغلبها فينولية أجليكونية ميثوكسيلية.

طرق فصل السيسكوي تربين لاكتون :3.III.

تفصل السيسكوي تربين لاكتون عموما على مدمصات مختلفة مثل:

، وتستعمل 0,04 – 0,063 mm (230-400 mesh)العادي ذو أبعاد محددة نذكر منها مثلا gel de silice و Al_2O_3 عادة كروماتوغرافيا العمود ، كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ، والكروماتوغرافيا السائلة ذات الأداء نصف محضرة ومحضرة . (CLHP)العالي

1.3.III. كروماتوغرافيا العمود C.C : تعد هذه الطريقة من التقنيات الأساسية في فصل المركبات نظرا لقدرتها العالية على تمليص المركبات تبعا لإرتباطها بالدعامة وتتلخص طريقة إجرائها فيما يلي:

تجرى الإختبارات الأولية بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحليلية لإختياركل من الدعامة التي و الجملة المكونة للمملص .(Al_2O_3)العادي أوالألمين gel de silice يمكن أن تكون مثلا

بعد ذلك يركب العمود الذي تختلف أبعاده بإختلاف كمية المستخلص حيث يوضع قليل من القطن في أسفل قعرالعمود . الخطوة الموالية تتمثل في تحضير الدعامة في مذيب غير قطبي (حيث يستلزم 32 غ من ال gel de silice لكل 1 غ من المستخلص) وتصب في العمود الكروماتوغرافي . وبعد توضع الطور الثابت جيدا داخل العمود توضع طبقة من رمل خاص ويغسل العمود بدفعات متتالية بالمذيب الذي حضرت به الدعامة .

وفي أخر الأمريوضع المستخلص النباتي بعد أن يحل في قليل من المذيب إذا كان قابل للذوبان فيه وإلا يجب تحضيره في قليل من الدعامة ويوضع بشكل صلب .ثم يضاف المملص الذي يكون في البداية مذيب غير قطبي ثم ترفع قطبيته تدريجيا بإضافة مذيب قطبي .

الكسور المحصل عليها تجمع تبعا لكروماتوغرافيتها على الطبقة الرقيقة التحليلية بعد معالجة هذه الأخيرة بواسطة الكاشف (Révelateur) في درجة حرارة 100 م° لمدة ثلاثة دقائق بعد رئيتها وتسخينها تحت الأشعة فوق البنفسجية (UV) 254 و 366 نانومتر.

2.3.III. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة C.C.M : في هذه الحالة تحضر طبقة رقيقة من دعامة صلبة تتكون عموما عبارة عن gel de silice العادي على شريحة من الزجاج ، ثم يوضع الخليط عرضيا على بعد 1,5 سم من خط الإنطلاق ، توضع بعد ذلك الصفيحة في حوض به المملص الذي يتم إختياره بواسطة الإختبارات الأولية التي تتم عن طريق كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحليلية ، وأثناء إنتشاره خلال الصفيحة تهاجر معه مختلف المركبات في شكل حزم يتم تحديدها بالإستعانة بالأشعة فوق البنفسجية (UV) 254 و 366 نانومتر. تكشط الحزم كل على حده وتوضع في قمع زجاجي ثم تغسل جيدا أولا بالمملص المستعمل في هجرة المركبات وأخيرا بالميثانول ، يركز الراشح و يفحص مدى نقاوة الحزم بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحليلية .

من بين الجمل المستعملة في هذه التقنية نذكرمنها:

- ن- هكسان: خلات الإيثيل 1:2
- ن- هكسان: خلات الإيثيل: كلوروفورم 1:1:1
- كلوروفورم: أسيتون 1:5
- كلوروفورم: ميثانول 1:9
- إثر البترول: إثر الإيثيل 2:1

مع ملاحضة أنه يمكن إستخدام هذه الجمل بنسب أخرى .

4.III : طرق التنقية

تنقى المركبات المفصولة بالكروماتوغرافيا المتكررة أو بإعادة البلورة .

5.III: التصنيف بالطرق الفيزيائية

1.5.III: عموميات

الوصول إلى بنية السيسكوي تربين لاكتون كانت تتم بواسطة تفاعلات الأكسدة أي تحديد المركبات المتفككة . هذه الطريقة محدودة بسبب نواتج التفكك والتفاعلات المتتالية لإعادة الترتيب ، الهجرة ، التكاثف ... الخ.

ذات بعدين مثل تجارب RMN (RMN-^{13}C , RMN-^{1}H)التقدم الملحوظ حاليا في طرق التحليل الفيزيائية مثل التأبن SMIC خاصة تقنية SM ......ألخ و مطيافية الكتلةHMBC ، HSQC ،cosy(^{1}H-^{1}H)كل من اللطيف ، تسمح الكشف بسرعة عن صيغة السيسكوي تربين لاكتون كما يمكن إستعمال طريقة للتعرف على البنية و التشكيل المطلق للمركبات المتبلورة.(R.X)الإنكسار بواسطة الأشعة السينية

: مطيافية الكتلة2.5.III.

السيسكوي تربين لاكتون مركبات هشة نظرا لبنيتها وتتبلمر في درجات حرارة عالية مما يصعب عموما رئية القمة الجزيئية "le pic moléculaire" لذلك نلجأ إلى تقنية الإدخال برفق لمطيافية الكتلة أو (D.I.C) La desorption en ionisation chimique حيث هذه الطريقة تسمح برئية القمة الجزيئية كما هو [138] الشأن في غالبية السيسكوي تربين لاكتون فإن الإعتماد على مطيافية الكتلة هو محدود نسبيا ويسمح أساسا بالتعرف على مجموعة المستبدلات الموجودة على الهيكل السيسكوتربيني .

ذو البعدين : "الرنين النووي المغناطيسي ذو البعدين"RMN 3.5.III.

تعريف :1.3.5.III.

، لذلك نعتمد RMNمن أجل تحديد صيغة أي سيسكوي تربين لاكتون نحتاج إلى تقنية أكثر تقدما من على تجربة RMN ذو البعدين البروتوني RMN-^{1}H2^{D} الذي يسمى COSY.

الطيفCOSY يتمثل في مجموعة من النقاط تتواجد داخل مستطيل حيث الأضلاع مدرجة بالإزاحة الكيميائيةppm أو Hz) ، بنفس طريقة الطيف العادي . على أحد القطرين تجمع مجموعة من النقاط ((قمم محورية) إسقاطاتها على الضلعين تمثل عموما طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ذو البعد الواحد .(RMN-^{1}H)

إنطلاقا من هذه النقاط يمكن رسم (à des correlées)النقاط الموجودة خارج القطر توافق ترابطات موازيات للأضلاع التي تلتقي مع القطر عند الإزاحات الكيميائية للبروتونات المرتبطة بهذا التزاوج.

قد أجريت بصورة مناسبة فإن شكل النقاط يمكن أن يرتبط مباشرة بشكل cosyلما تكون تجربة ومنه ثنائية تتزاوج مع ثلاثية تعطي ترابط (Correlation)مضاعفات للبروتونات الداخلة في الترابط .[139] نقطة 3 x 2 خارج القطر (une correlation)

الفصـــــل الرابع

طــريــقــــــة الفــصـــــــــــل

IV. النتائج الكيميائية:

قمنا بجمع [140 - 153] (*Centaurea*)على أساس الفعالية البيولوجية المعروفة لنبات القنطريون وتصنيف عدة أنواع من هذا النبات في مخبرنا حيث أنجزنا عدة دراسات بصفة منتظمة على البعض منها[30 - 45].

وفي هذا العمل قمنا بدراسة نوعين هما *C. maroccana* و *C. acaulis*

IV.1. الدراسة النباتية لـــ ***C. maroccana*** و ***C. acaulis***

IV.1.1. وضع هاتين النبتتين ضمن التصنيف النظامي للنباتات

Embranchement	Angiospermes	الفرع
Classe	Dictotyledones	الصنف
Ordre	Asterales	الرتبة
Famille	Composées	العائلة
Sous-Famille	Tubiflores	تحت العائلة
Tribu	Cynarées	القبيلة (الفصيلة)
Genre	Centaurea	الجنس
	maroccana / *acaulis*	
	Espece	النوع

.2.1.IV وصف النوع *acaulis*:

يزهر في أواخر فصل الربيع له أوراق *C. acaulis* كما هو الحال لمعظم النباتات الزهرية فإن نبات
سم وأزهارصفراء كبيرة نسبيا وهو معمر وحتى الآن لم 45 - 10كبيرة (عريضة) وسقان متوسطة
تجرى عليها أي دراسة فيتوكيميائية .

.3.1.IV وصف النوع *maroccana*:

سم 40- 20هو نبات شوكي زهري يزهر في أواخر شهر الربيع وهو كذلك معمر ذو سقان طولها
وأزهار صفراء شوكية متوسطة الحجم.

.2.IV المادة النباتية :

.1.2.IV *Centaurea acaulis*:

من منطقة ولاية ميلة بالشرق الجزائري . حيث تم 2000تم جمع هذه النبتة في شهر جوان سنة
إقتلاعها من جذورها ثم تقسيمها إلى أعضائها المختلفة (الأوراق ، السوق والأزهار) ونظرا لقلة
السيسكوي تربين لاكتون في السوق قد أقتصر إهتمامنا على الأوراق والأزهار . أجريت عملية
التجفيف لهذه الأعضاء بوضعها في أماكن خاصة تحت الظل وبعيدا عن الرطوبة ، حيث تم إستخلاص
كل على حده ثم الجمع بين مستخلصيهما لإحتوائهما على نفس المركبات وكانت كتلة المادة المستعملة
كغ من الأوراق .4 كغ من الأزهار و 6هي

.2.2.IV *Centaurea maroccana*:

من نواحي مدينة بسكرة بالجنوب الشرقي الجزائري ، تمت 1999قطف النبات في بداية شهرأفريل سنة
دراسة كل من الأوراق والأزهار كل على حده في البداية ثم تم الخلط بينهما لإحتوائهما على نفس
المركبات ، كتلة المادة المستعملة المجففة في الهواء الطلق هي 2500 غ من الأوراق و الأزهار .

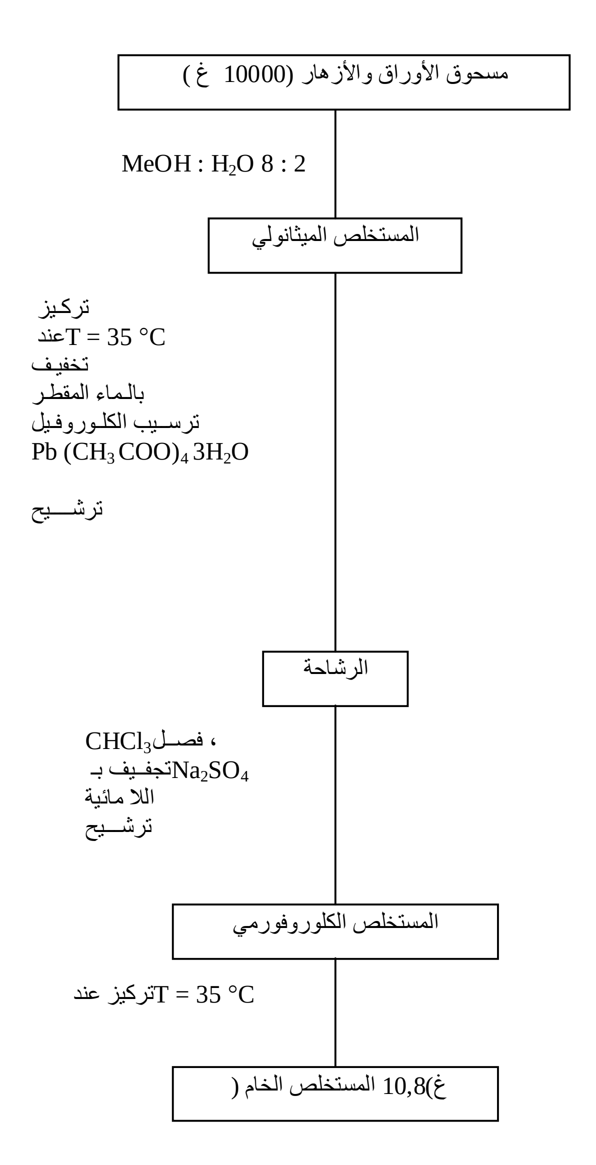
3.IV: التحليل الكيميائي.

1.3.IV: الإستخلاص.

توضح البيبلوغرافيا وجود عدة طرق للإستخلاص ، عموما تتجه للحصول على عائلة أو مجموعة من عائلات المركبات الطبيعية . وفي عملنا هذا أخترنا طريقة لفصل السيسكوي تربين لاكتون [137 - 135].

1.1.3.IV إستخلاص *C. acaulis*:

تمت عملية الإستخلاص حسب الشكل (1-4)



الشكل (1-4) : عملية إستخلاص *C. acaulis*

.2.1.3.IV إستخلاص *C. maroccana*:

ساعة ، يرشح المحلول 24بعد تفتيت الأوراق والأزهار الجافة نقعت في الميثانول وتركت لمدة
ويستقبل الراشح الكحولي في دورق والرشاحة تعاد من جديد في الميثانول ثلاثة مرات متتالية مع
تجديد المذيب في كل مرة ، بعدها جمعت المستخلصات الكحولية وركزت عند درجة حرارة لا تفوق
م° المحلول الناتج يخفف بالماء المقطر. التخلص من الكلوروفيل يتم بترسيبها بإضافة رباعي 40-35
وذلك بعد ثلاثة دقائق من إضافتها ، يرشح الخليط ويستقبل (Trihydraté)خلات الرصاص المميهة
الراشح في دورق ويضاف له الكلوروفورم ، تفصل بعد ذلك الطبقة العضوية وتركز ، تتم عملية
الإستخلاص بالكلوروفورم ثلاثة مرات على أن تترك الأخيرة ليلة كاملة . بعد ذلك يجفف المحلول
) يرشح المحلول $Na_2\ SO_4$, anhydreالكلوروفورمي بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية (
غ) .الطبقة المائية أعيد إستخلاصها مرة أخرى 12ويركزالراشح فحصلنا على المستخلص الخام (
غ)20 بخلات الإيثيل حيث تم بنفس طريقة الكلوروفورم فكان المستخلص الخام لخلات الإيثيل (

.4.IV: الفصل بواسطة الكروماتوغرافيا

.1.4.IV *Centaurea acaulis*:

.1.1.4.IV: كروماتوغرافيا العمود

وأجرينا عليه عدة إختبارات لأجل إختيار المملص والدعامة (10,8 g)أخذنا المستخلص الكلوروفورمي
:بعد ذالك عالجناه بواسطة كروماتوغرافيا العمود حيث كانت الدعامة هي
gel de silice 60, 0,04-0,06 3 mm (230-400 mesh) ASTM merk سم وقطرة 80 وكان طول العمود
سم والمملص المستعمل هو ثنائي كلور الميثان ثم زيادة الأستون تدريجيا 60 سم طول الدعامة 4
والكسور المحصل عليها جمعت تبعا لكروماتوغرافيتها على الطبقة الرقيقة التحليلية بعد معالجة هذه
, CH_3COOH (80 ml) (الذي هو عبارة عن خليط مكون من(Révelateur)الأخيرة بواسطة الكاشف
H_2O (16ml و H_2SO_4 (4 ml) م° لمدة ثلاثة دقائق بعد 100 ، وتسخينها داخل فرن درجة حرارته
254 و 366 نانومتر.(UV) فحصها تحت الأشعة فوق البنفسجية

يوضح مختلف النتائج المحصل عليها .(2-4) الجدول

الكسور	المملص	الوزن (مع)	ملاحظات
(F_0 (مل) 100	CH_2Cl_2 100 %	300	زائد كلوروفيل شحوم
(F_1) 1 - 8	CH_2Cl_2-Acetone 9-1	165	خليط قابل للفصل
(F_2) 9 - 13	CH_2Cl_2-Acetone 9-1	212	خليط قابل للفصل
(F_3) 14 – 15	CH_2Cl_2-Acetone 9-1	246	خليط قابل للفصل
(F_4) 16 - 17	CH_2Cl_2-Acetone 9-1	138	خليط قابل للفصل
(F_5) 18 –27	CH_2Cl_2-Acetone 7 -1	1512	خليط قابل للفصل
(F_6) 28 - 41	CH2Cl_2-Acetone 7 -1	1067	خليط قابل للفصل
(F_7) 42 - 47	CH2Cl_2-Acetone 7 -1	305	خليط
(F_8) 48 - 59	CH2Cl_2-Acetone 5 -1	202	خليط
(F_9) 60 - 65	CH2Cl_2-Acetone 5 -1	300	خليط
(F_{10}) 66 - 82	CH_2Cl_2-Acetone 5 -1	598	خليط
(F_{11}) 83 - 89	CH_2Cl_2-Acetone 3 – 1	80	خليط
(F_{12}) 90- 105	CH_2Cl_2-Acetone 3 – 1	176	خليط
(F_{13}) 106 - 123	CH_2Cl_2-Acetone 2 -1	456	خليط
(F_{14}) 124 - 166	CH_2Cl_2-Acetone 1 – 1	902	خليط معقد
(F_{15}) 167 - 180	CH_2Cl_2-Acetone 0- 1	1798	خليط معقد
(F_{16}) 195 -181	MeOH pur	1996	خليط معقد

الجدول) (2-4 : كروماتوغرافيا العمود لمستخلص الكلوروفورم *C. acaulis*

2.1.4.IV. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة:

1.2.1.4.IV. معالجة الكسر (F_1 من الجدول (4 -2) (165 مغ)

تمت معالجة الخليط بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية بإستعمال شرائح من gel de silice : تم تقسيم الخليط إلى 1 : 2 في جملة تتكون من إثر البترول : إثر الإيثيل

$F_{1,10}$; $F_{1,9}$; $F_{1,8}$; $F_{1,7}$; $F_{1,6}$; $F_{1,5}$; $F_{1,4}$; $F_{1,3}$; $F_{1,2}$; $F_{1,1}$.

2.2.1.4.IV. معالجة الكسر (F_2 من الجدول (4 -2) (212 مغ) :

تمت معالجة الكسر بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية بإستعمال شرائح من gel de silice : تم تقسيم الخليط إلى 2 : 3 في خليط يتكون من إثر البترول : إثر الإيثيل

$F_{2,6}$; $F_{2,5}$; $F_{2,4}$; $F_{2,3}$; $F_{2,2}$; $F_{2,1}$.

3.2.1.4.IV. معالجة الكسر (F_3 من الجدول (4 -2) (246 مغ) :

تمت معالجة الخليط بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية بإستعمال شرائح من gel de silice :تم تقسيم الخليط إلى 3 : 2 في جملة تتكون من إثر البترول : إثر الإيثيل

$F_{3,8}$; $F_{3,7}$; $F_{3,6}$; $F_{3,5}$; $F_{3,4}$; $F_{3,3}$; $F_{3,2}$; $F_{3,1}$.

4.2.1.4.IV. معالجة الكسر (F_4 من الجدول (4 -2) (138 مغ) :

تمت معالجة الخليط بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية بإستعمال شرائح من gel de silice : تم تقسيم الخليط إلى 3 : 2 في جملة تتكون من إثر البترول : إثر الإيثيل

; $F_{4,4}$; $F_{4,3}$; $F_{4,2}$; $F_{4,1}$ $F_{4,8}$; $F_{4,7}$; $F_{4,6}$; $F_{4,5}$.

) (كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحليلية جمعت تحت الكسور المتشابهة في الجدول بالإعتماد على **3-4**

تحت الكسور المتشابهة	ملاحظات
$F_{4,1}$; $F_{2,3}$; $F_{2,2}$; $F_{1,4}$; $F_{1,3}$	قابل للفصل مغ 35(A) (خليط
$F_{4,2}$; $F_{3,3}$; $F_{2,4}$; $F_{1,5}$	قابل للفصل مغ 56(B) (خليط
$F_{3,5}$; $F_{2,5}$; $F_{1,7}$; $F_{1,8}$	قابل للفصل مغ 112(C) (خليط
$F_{4,4}$; $F_{3,6}$; $F_{2,6}$; $F_{1,9}$	قابل للفصل مغ 136(D) (خليط
$F_{4,5}$ $F_{3,7}$;	قابل للفصل مغ 98(E) (خليط
$F_{4,7}$; $F_{4,8}$; $F_{3,8}$; $F_{1,10}$	قابل للفصل مغ 165(F) (خليط

5.2.1.4.IV. معالجة الخليط (A) :

في خليط يتكون بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية وبإستعمال شرائح من gel de silice ($ABAF_{41}$ بيضاء هو تم فصل مركب في صورة بلورات 2 : 98ن - هكسان : خلات الإيثيل : من مغ)8

6.2.1.4.IV. معالجة الخليط (B) :

في خليط يتكون بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية وبإستعمال شرائح من gel de silice ($ABAF_{51}$ بيضاء هو تم فصل مركب عبارة عن بلورات 5 : 95ن - هكسان : خلات الإيثيل : من مغ)12

7.2.1.4.IV. معالجة الخليط (C) :

في خليط يتكون بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية وبإستعمال شرائح من gel de silice ($ABAF_{81}$ أستطعنا أن نفصل مركب بلوري أبيض هو 20 : 80ن - هكسان : خلات الإيثيل : من مغ)37

8.2.1.4.IV. معالجة الخليط (D) :

في خليط يتكون بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية وبإستعمال شرائح من gel de silice مغ) 40 ($ABAF_{91}$ تم فصل مركب زيتي أبيض شفاف هو 30 : 70ن - هكسان : خلات الإيثيل : من .

9.2.1.4.IV. معالجة الخليط (E) :

في خليط يتكون gel de silice بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية وبإستعمال شرائح من ($ABAF_{64}$ بيضاء هو تم فصل مركب في صورة بلورات 40 : 60 ن - هكسان : خلات الإيثيل : من مغ). 72

10.2.1.4.IV. معالجة الخليط (F) :

في خليط يتكون gel de silice بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية وبإستعمال شرائح من مغ) 165 ($ABAF_{101}$ تم فصل مركب بلوري أبيض هو 50 : 50 ن - هكسان : خلات الإيثيل : من .

2.4.IV. *Centaurea maroccana* :

1.2.4.IV. كروماتوغرافيا العمود:

أخذنا 20 غ من مستخلص خلات الإيثيل وحاولنا فصل مكوناته مستعملين في ذلك كروماتوغرافيا العمود حيث أجرينا عليه عدة إختبارات قصد الحصول على كل من المملص والدعامة المناسبين فكانت الدعامة هي:

gel de silice 60, 0,035 - 0,070 mm(220-440 mesh). ASTM merck وكان طول العمود 82 سم وقطره 4 سم طول الدعامة " silice" 70 سم ، مذيب التمليص "المملص" المستعمل هو ن - هكسان ثم زيادة خلات الإيثيل تدريجيا بعد ذلك تم إدخال الميثانول كعنصر ثالث في الجملة ومتابعة مختلف الكسور بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحليلية بعد غطسها في الكاشف الذي هو عبارة عن خليط مكون من CH_3COOH(2,6 ml) , Ethanol (232 ml) , Anisaldehyde (6,4 ml) و H_2SO_4 (8.5 ml) ووضعها داخل فرن درجة حرارته 100 م° لمدة ثلاثة دقائق. الجدول (4-4) يبين مختلف النتائج المحصل عليها

الجدول (4-4) : كروماتوغرافيا العمود لمستخلص خلات الإيثيل *C. maroccana*

الكسور	المملص	الوزن (مع)	ملاحظات
(F_1) 1 – 18	n –Hexane 100 %	120	شحوم

شحوم	95	n –Hexane 100 %	19 – 42	(F_{2})
خليط	108	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:1	43 – 70	(F_{3})
خليط	101	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:1	71 – 84	(F_{4})
خليط معقد	82	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:1	85 – 108	(F_{5})
خليط	96	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:2	109 – 139	(F_{6})
خليط	210	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:3	140 – 145	(F_{7})
خليط	81	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:3	146 – 152	(F_{8})
خليط	90	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:3	153 – 161	(F_{9})
خليط	121	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:3	162 – 166	(F_{10})
قابل للفصل خليط	87	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:3	167 – 175	(F_{11})
قابل للفصل خليط	210	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:3	176 -191	(F_{12})
قابل للفصل خليط	632	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:3	192 -207	(F_{13})
قابل للفصل خليط	508	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:3	208 -225	(F_{14})
قابل للفصل خليط	429	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:3	226 -236	(F_{15})
خليط	710	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:3	237 -253	(F_{16})
خليط	332	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:4	254 -263	(F_{17})
خليط	810	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:4	264 -281	(F_{18})
خليط	354	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:4	282 -289	(F_{18})
خليط	210	n –Hexane : $A_{C}OET$ 4:4	290 -307	(F_{20})
خليط قابل للفصل	120	n –Hexane : $A_{C}OET$ 3:4	308 -337	(F_{21})
خليط قابل للفصل	95	n –Hexane : $A_{C}OET$ 3:4	338 -362	(F_{22})
خليط قابل للفصل	402	n –Hexane : $A_{C}OET$ 3:4	363 -402	(F_{23})
خليط	125	n –Hexane : $A_{C}OET$ 3:4	403 -447	(F_{24})
خليط	231	n –Hexane : $A_{C}OET$ 2:4	448 -457	(F_{25})
خليط قابل للفصل	1004	n –Hexane : $A_{C}OET$ 2:4	458 -482	(F_{26})
خليط قابل للفصل	1031	n –Hexane : $A_{C}OET$ 1:4	483 -512	(F_{27})
خليط قابل للفصل	3054	n –Hexane : $A_{C}OET$ 1:4	513 -562	(F_{28})
خليط	1213	n –Hexane : $A_{C}OET$ 1:4	563 -588	(F_{29})

الكسر	الأجزاء	الطور المتحرك	الكتلة (مغ)	الملاحظة
(F_{30})	589 -613	n – Hexane : A_COET : MeOH 1,5 : 8 : 0,5	803	خليط
(F_{31})	614 -671	n – Hexane : A_COET : MeOH 1,5 : 8 : 0,5	949	خليط معقد
(F_{32})	672 -711	n – Hexane : A_COET : MeOH 1 : 8 : 1	1101	خليط معقد
(F_{33})	712 -731	n – Hexane : A_COET : MeOH 1 : 8 : 1	332	خليط
(F_{34})	732 -756	n – Hexane : A_COET : MeOH 1 : 8 : 1	541	خليط
(F_{35})	757 -779	n – Hexane : A_COET : MeOH 1,5 : 8 : 0,5	711	خليط معقد
(F_{36})	780 -809	n – Hexane : A_COET : MeOH 1,5 : 7 : 2,5	841	خليط معقد
(F_{37})	810 -835	n – Hexane : A_COET : MeOH 0,5 : 7 : 2,5	459	خليط معقد
(F_{38})	836 -850	n – Hexane : A_COET : MeOH 0 : 5 : 5	541	خليط معقد
(F_{39})	851 -895	n – Hexane : A_COET : MeOH 0 : 0 : 1	1050	خليط معقد

(تابع)الجدول (4-4) : كروماتوغرافيا العمود لمستخلص خلات الإيثيل *C. maroccana*

IV.4.2.2: كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

IV.4.2.2.1. معالجة الكسر F_{14} من الجدول ((4-4)) (500 مغ):

تم فصل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية وبإستعمال شرائح من gel de silice حيث كان المذيب $CHCl_3$: CH_3COCH_3 9 : 1 بإستعمال الأشعة فوق البنفسجية (UV) 254 و 366 نانومتر. مركبين بلوريين هما: $ABAF_{141}$ (150 مغ) ، $ABAF_{142}$ (200 مغ)

IV.4.1.2.2. معالجة الكسر F_{22} من الجدول ((4-4)) (95 مغ):

تم فصل مركب على شكل بلورات هو: $ABAF_{222}$ (70 مغ). بنفس الطريقة السابقة حيث كان المذيب هو $CHCl_3$: CH_3COCH_3 5 : 1

IV.4.2.2.2. معالجة الكسر F_{26} من الجدول ((4-4)) (100 مغ):

بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية بإستعمال شرائح من gel de silice في مذيب مكون من $CHCl_3$: CH_3COCH_3 3 : 1 تم فصل مركب بلوري أبيض هو $ABAF_{26}$ (75 مغ).

IV.4.2.2.3. معالجة الكسر F_{28} من الجدول ((4-4)) (150 مغ):

تم فصل مركب على شكل 1 : 2 CH_3COCH_3 : $CHCl_3$ بنفس الطريقة أعلاه حيث كان المملص هو بلورات بيضاء هو

: $ABAF_{28}$) 95 . مغ)

الفـــصـــــل الخامس

تشخيـــــص المركبــــــات المفصولــــــــة

V . تشخيص المركبات المفصولة

V..1 *Centaurea acaulis* :

علما أن الدراسة البيبليوغرافية لنبات *Centaurea acaulis* بينت أن هذه النبتة لم تجرى عليها أي دراسة فيتوكيميائية مما دفعنا إلى دراستها حيث أستطعنا أن نفصل منهاستة (6) مركبات بيضاء هي:
$ABAF_{51}$ و $ABAF_{91}$, $ABAF_{101}$, $ABAF_{81}$, $ABAF_{64}$, $ABAF_{41}$

V..1.1 تشخيص المركب $ABAF_{91}$:

طيف الكتلة بتصادم إلكتروني عالي الأداء (SMIEHR) الطيف رقم(1) يعطي قيم *m/z* الناتجة عن الشظايا التالية:

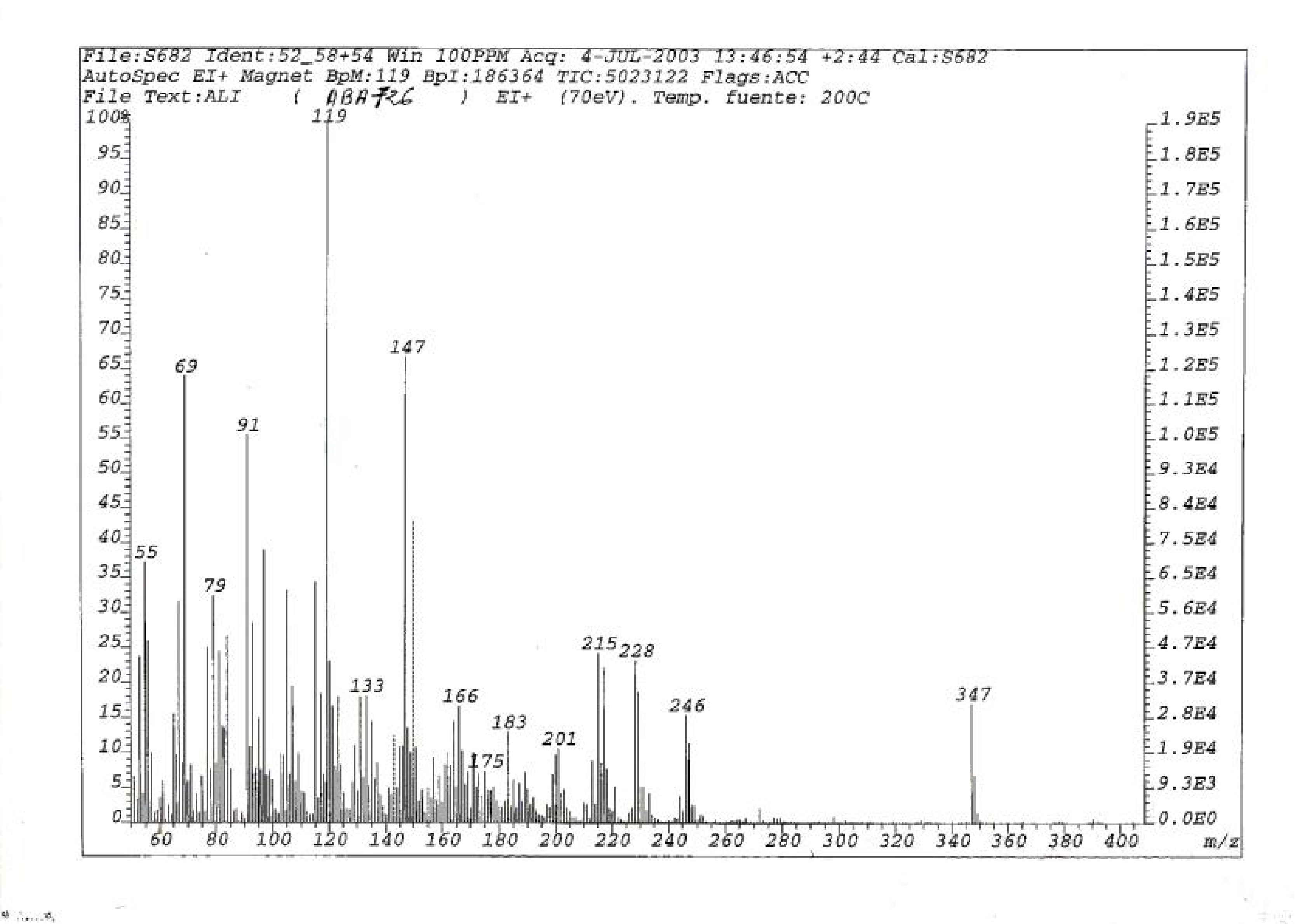
القمتان: *m/z*=340-342 (3 :1) من جهة تمثل الأيون الجزيئي ومن جهة أخرى تدل على أن المركب يحتوي على ذرة كلور .

القمم: *m/z*=322-324 المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - H_2O)$ ، *m/z*=280-282 المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - C_2H_2O - H_2O)$، *m/z*=262-264 المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - CH_3COOH - H_2O)$ كلها تدل على أن المركب يحتوي على مجموعة هيدروكسيل (OH).

القمم: *m/z*=298-300 المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - C_2H_2O)$ ، *m/z*=280-282 المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - CH_3COOH)$، *m/z*=262-264 المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - CH_3COOH - H_2O)$ كلها تدل على أن المركب يحتوي على مجموعة خلات (OA_C).

القمم : *m/z*=245 المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - C_2H_4O_2 - Cl^{\cdot})$ ،*m/z*=231 المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - CH_3COOH - CH_2Cl^{\cdot})$، *m/z*=213 المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - CH_3COOH - H_2O - CH_2Cl^{\cdot})$ كلها تؤكدعلى أن المركب يحتوي على المجموعة (CH_2Cl).

مجموع هذه النتائج تؤدي إلى الصيغة الجزيئية المجملة $C_{17}H_{21}O_5Cl$ المؤكدة بواسطة **SMIEHR** . حيث تؤدي إلى الصيغة المجملة للأيون $C_{17}H_{21}O_5$ عند *m/z*=305 التي لا يمكن أن تكون إلا مرافقة ل $(M^{+\cdot}-Cl^{\cdot})$ لأن المركب يحتوي على ذرة كلور.



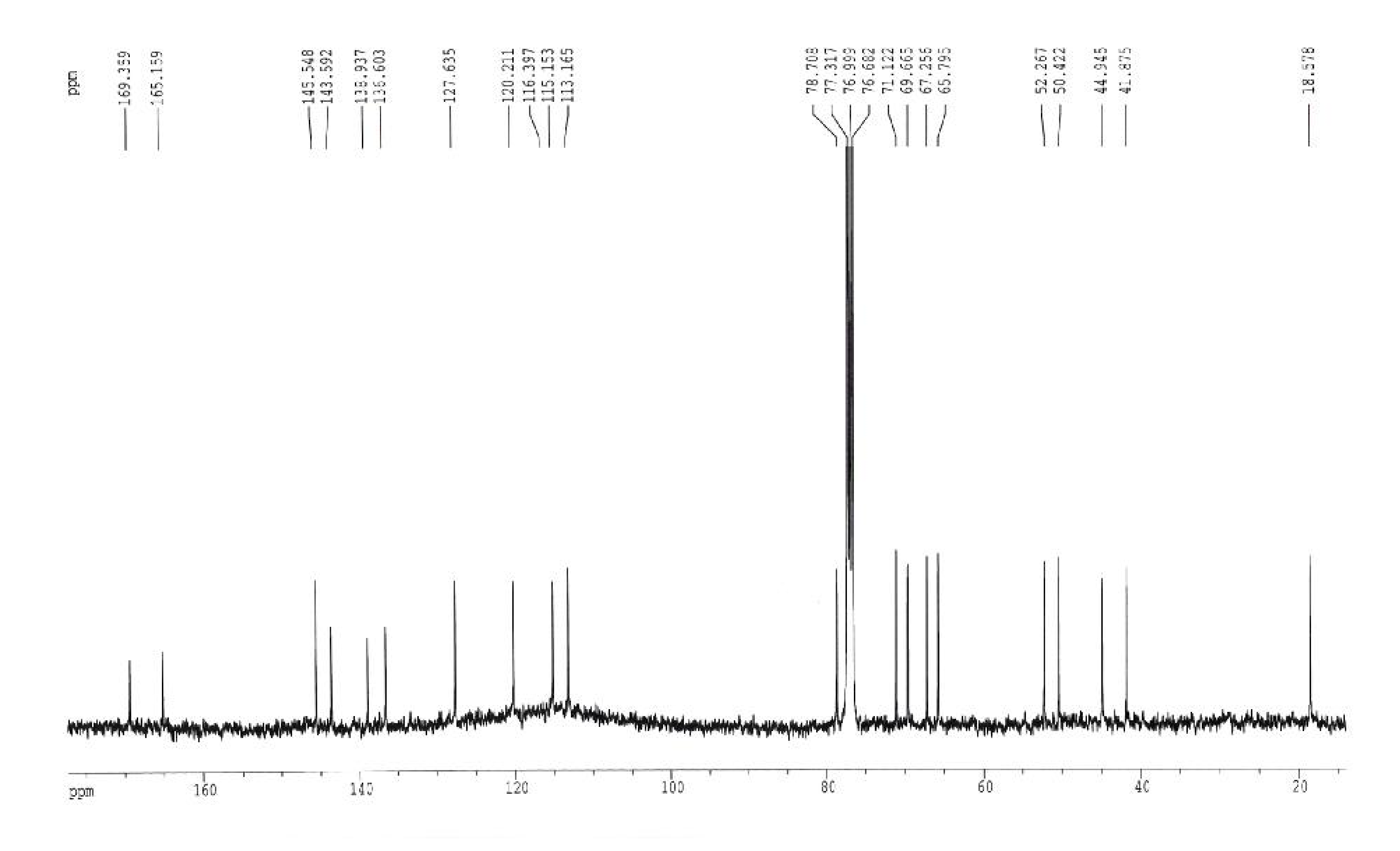
File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA#26) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
119
147
69
91
55
79
133
166
183
175
201
215
228
246
347
1.9E5
1.8E5
1.7E5
1.6E5
1.5E5
1.4E5
1.3E5
1.2E5
1.1E5
1.0E5
9.3E4
8.4E4
7.5E4
6.5E4
5.6E4
4.7E4
3.7E4
2.8E4
1.9E4
9.3E3
0.0E0
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
m/z

يبين أن المركب يتكون من (5-1) الذي دونت نتائجه في الجدول 2)الطيف رقم(($RMN-^{13}C$)طيف
ذرة كربون . 16

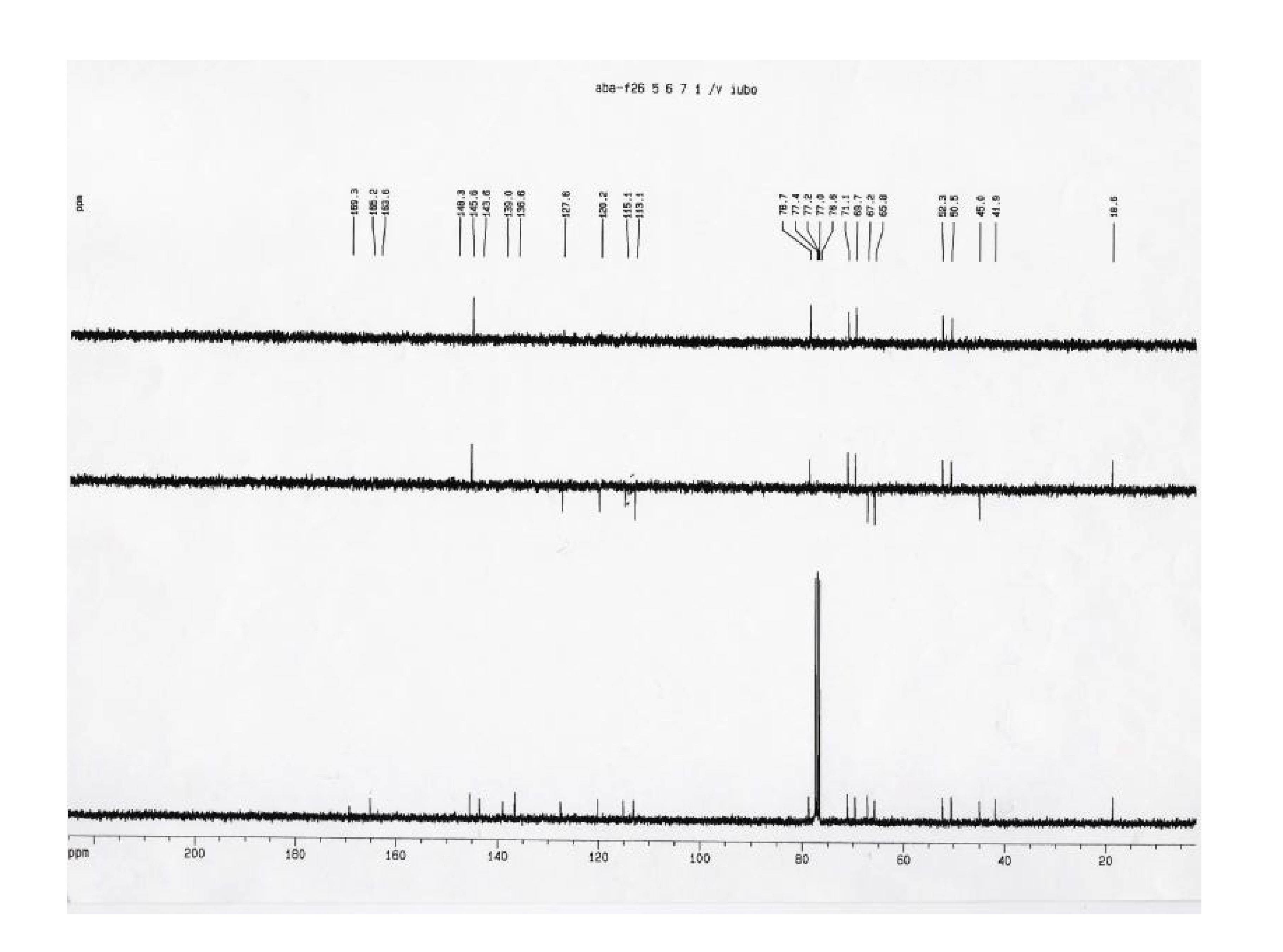
يبين وجود (5-1) الذي دونت نتائجه في الجدول 3)الطيف رقم ((DEPT 135 et 90)أطياف تجارب
(رابطتين مضاعفتين إيثيلنية($2CH_2$) منها (CH_2) مجموعات ميثيلين6، (CH_3) مجموعة ميثيل واحدة
75,6= إثنتين منها مؤكسجة عند sp^3 ($5CHsp^3$) مجموعات ميثين مهجنة 5 ، $4CH_2sp^3$خارج الحلقة) و
وإثنتين δ 74,9= عند مؤكسجةsp^3 ذرات كربون رباعية إحداها مهجنة 4 ويؤكد وجود δ 85,0= وδ
COلا يمكن أن تكون إلا الحاملة للرابطة المضاعفة خارج الحلقة و الرابعة عبارة عن مجموعة
أخرى CO فننتظروجود مجموعة (OA_C)اللاكتونية ، بما أن طيف الكتلة يؤكد وجود مجموعة خلات
اللاكتونية وهذا ما تبينه CO متطابقة مع إشارة $RMN-^{13}C$أسترية يحتمل أن تكون إشارتها في طيف
الأطياف فيما بعد.

. بالإعتماد 7= 17-22/2+1=Ω :عند حساب عدد الروابط الثنائية والحلقات (وحدات عدم التشبع) نجد
: يمكننا تصنيف ما يلي $RMN-^{13}C$لنتائج طيف على الإزاحة الكيميائية
(الأسترية + المجموعة اللاكتونية) رابطتين مضاعفتين والحلقة 2CO (رابطتين مضاعفتين) ، $2CH_2=$
اللاكتونية. إذن لم يبقى لنا إلا وحدتي عدم التشبع ، بما أن ذرات الكربون المتبقية كلها مشبعة أي
وبناءا على ذلك فإن الهيكل السيسكوي تربيني يجب أن يتكون من حلقتين وبالرجوع إلى sp^3مهجنة
البيبليوغرافيا يمكننا أن نؤكد إلى حد بعيد أن هذا المركب لا يمكن أن يكون إلا قايانوليدا
.(eudesmanolide) أو أوديسمانوليدا (guaianolide)

وجود مجموعتين من (5-2) الذي دونت نتائجه في الجدول 4)الطيف رقم(($RMN-^{1}H$يبين طيف
الإشارات مميزتين خاصة ببروتونات رابطتين مضاعفتين خارج الحلقة .
و التي تبين وجود تزاوج أليلي مميز δ 5,53 d, *J*=3 ,1= وδ 6,24 d , *J*=3 ,4=االأولى عند
خاصة بلاكتون سيسكوي تربيني هذه الإشارات يمكن CO مترافقة مع $CH_2=$لبروتونات مجموعة
. H-13’ و H-13 أن ننسبها إلى البروتونينى
أما المجموعة الثانية التي تظهر هي كذالك على شكل ثنائيتين عند =5,61 d, *J*=1,4
δ =5,38 d, *J*=1,6 وδ
التي سنعود للتأكيد عليها فيما بعد .’H-15 و H-15يمكن نسبها إلى البروتونين
يسمح H-13 وبمعرفة (5-2)) الذي دونت نتائجه في الجدول5 (الطيف رقم $Cosy(^{1}H-^{1}H)$طيف تجربة
على شكل إشارة ثلاثية δ =4,55 عند H-6والذي هو الأخر يقودنا إلى تعيين δ =2,71 عندH-7بتحديد
J=9,4.



aba-f-26
ppm
169.359
165.159
145.548
143.592
138.937
136.603
127.635
120.211
116.397
115.153
113.165
78.708
77.317
76.999
76.682
71.122
69.665
67.256
65.795
52.267
50.422
44.945
41.875
18.578
ppm 160 140 120 100 80 60 40 20


aba-f26 5 6 7 1 /v iubo
ppm
169.3
165.2
163.6
148.3
145.6
143.6
139.0
136.6
127.6
120.2
115.1
113.1
78.7
77.4
77.2
77.0
76.6
71.1
69.7
67.2
65.8
52.3
50.5
45.0
41.9
18.6
ppm
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20

aba-f-26

ppm

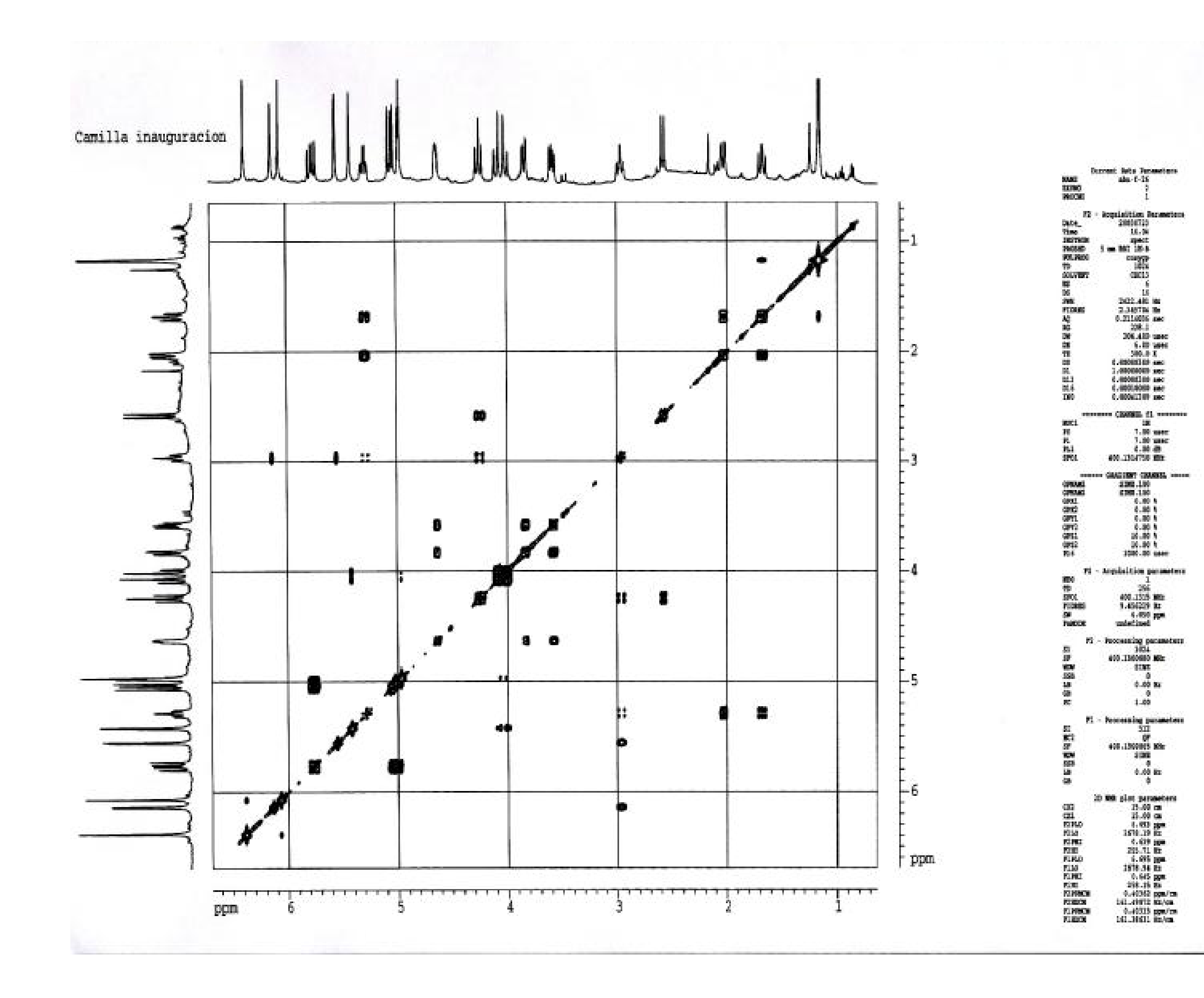
7.26016

6.38078
6.13761
6.13013
6.06413
5.79723
5.77048
5.75378
5.72706
5.55130
5.54414
5.41557
5.31330
5.30303
5.28635
5.27605
5.25943
5.24927
5.06934
5.03843
5.01892
4.97536
4.96416
4.64341
4.63538
4.62727
4.61889
4.27001
4.24145
4.21293
4.09954
4.06526
4.01431
3.98017
3.84546
3.83579
3.81739
3.80886
3.59942
3.59090
3.58238
3.57143
3.56337
3.55442
2.98816
2.98103
2.96792
2.96089
2.95381
2.94081
2.93360
2.92644
2.62952
2.59353
2.56404
2.53471
2.50367
2.48006
2.45776
2.32176
2.17191
2.16583
2.10513
2.09767
2.08749
2.07884
2.07512
2.04993
2.03950
2.01742
2.00717
1.70747
1.67862
1.64812
1.29627
1.27828
1.24916
1.16772
0.95413
0.86652
0.84930

Integral

1.650
3.387
0.151
6.753
3.156
2.973
3.111
2.935
11.051
4.144
3.926
6.310
3.311
0.286
2.408
3.094
20.873
3.280
0.350
16.827
0.857
1.193

ppm
7
6
5
4
3
2
1


Camilla inauguracion
ppm
6
5
4
3
2
1
ppm
1
2
3
4
5
6

يبين طيف تجربة HSQC (الطيف رقم 6) الذي دونت نتائجه في الجدول (5-1)) وجود تعالق بين هذا البروتون (H-6) وكربون عند δ =85,0 وعليه قيمة هذه الإزاحة مميزة لكربون غلق الحلقة اللاكتونية فإن هذه الأخيرة مغلقة في الوضع 6.

بالرجوع إلى طيف تجربة Cosy(^1H-^1H) وبالإعتماد على H-6 نستطيع تحديد H-5 عند δ =3,01 حيث يوجد تعالق بين هذا الأخير والمجموعة CH_2= المشار إليها أعلاه مؤكدا وجود رابطة مضاعفة عند ذرة الكربون C-4 مما يدعم التوزيع السابق الذكر للبروتونين H-15 و H-15' .

يبين نفس الطيف وجود تعالق بين H-5 وبروتون أخر إشارته متطابقة مع إشارة H-7 عند δ =2,71 الذي لا يمكن أن يكون إلا H-1 وعليه فإن الهيكل السيسكوي تربيني اللاكتوني هو قايانوليدا (guaianolide).

معرفة H-1 تؤدي إلى تحديد كل من H-2 عند δ =2,15 و H-2' عند δ =2,21 هذين البروتونين يتعالقان مع بروتون عند δ=5,63 هو بالضرورة H-3 قيمة إزاحته الكيميائية تبين أن مجموعة الخلات متصلة بذرة الكربون C-3 .

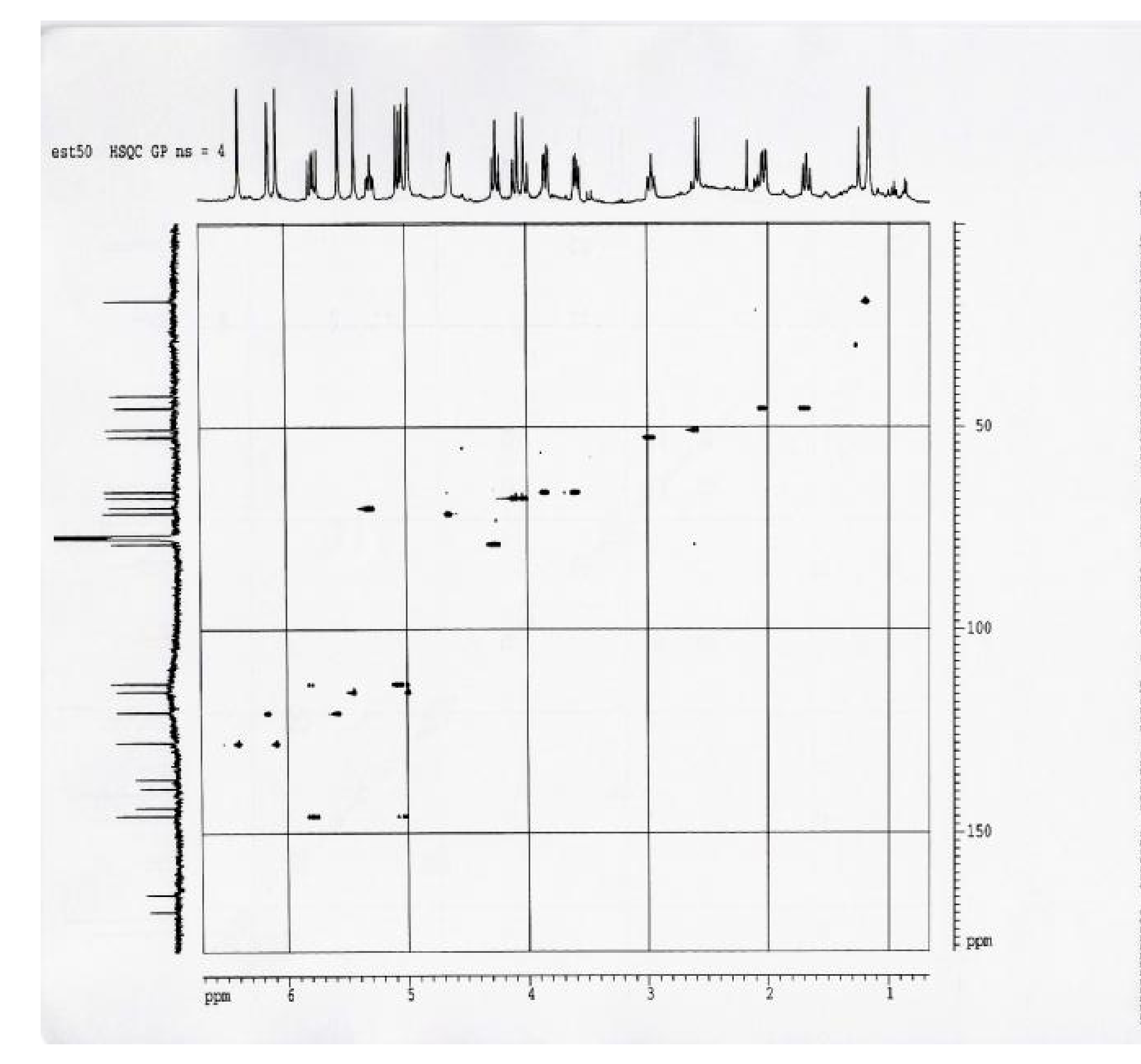
طيف RMN-^1H يبين وجود إشارة نظام AB (système AB) عند δ =3,40 و δ =3,46 حيث J=10,9 خاص ببروتوني المجموعة (CH_2Cl) لكونها غير متكافئة مغناطيسيا لوجودها فوق مركز كيرالي وبالتالي يمكن نسب هذين البروتونين إلى H-14 و H-14' والذي لا يمكن أن يكون إلا الكربون C-10 .

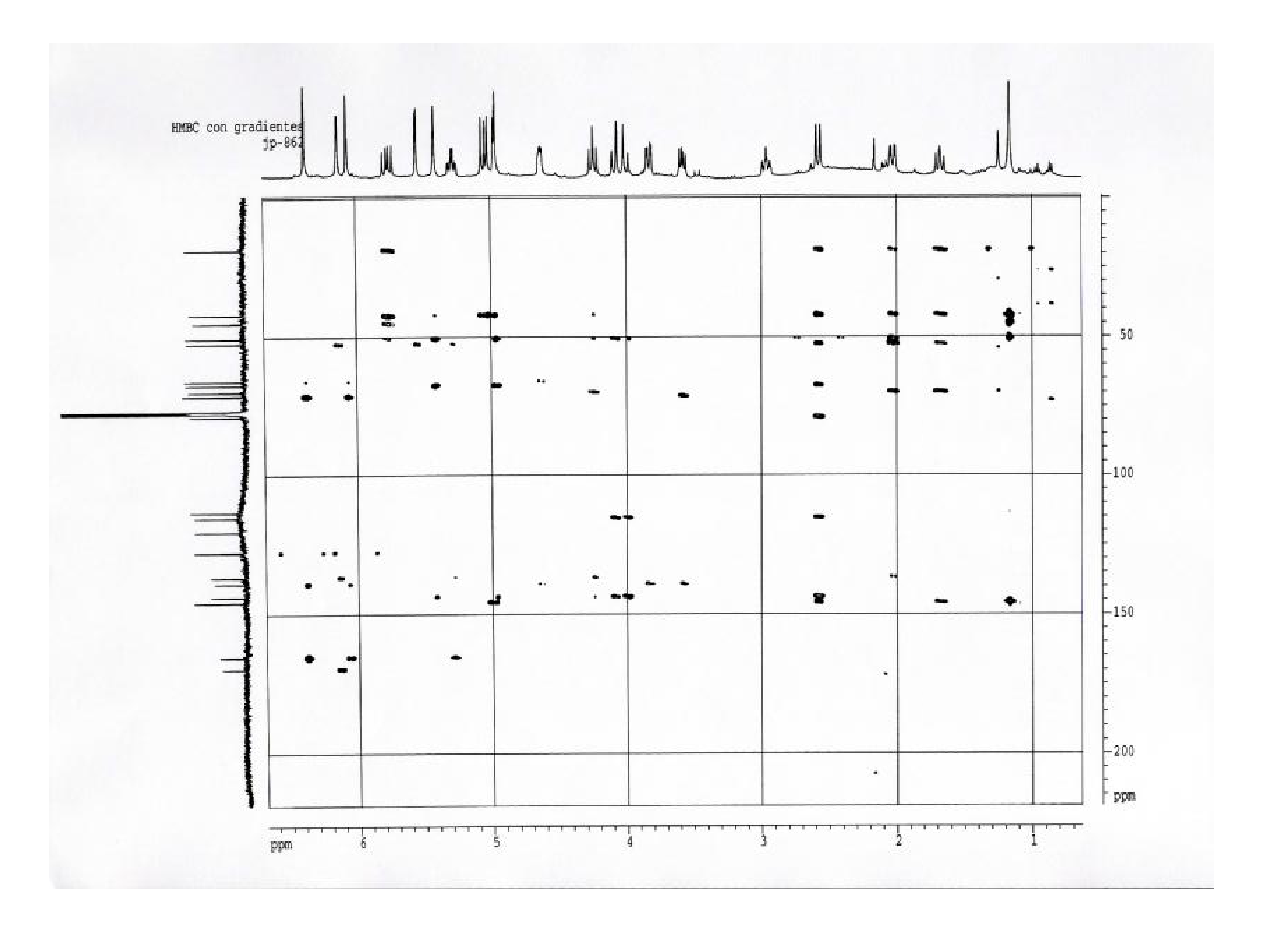
إن مجموعة هذه النتائج بالإضافة إلى المعلومات المستخلصة من أطياف الكربون و تجارب DEPT وطيف الكتلة تقود إلى وجود مجموعة هيدروكسيل (OH) في الموقع C-10 ذو الإزاحة الكيميائية δ =74,9.

يبين طيف تجربة HMBC (400MHz) (الطيف رقم 7) الذي دونت نتائجه في الجدول (5-1)) بثابت تزاوج optimizé إلى القيمة 8Hz_ إن كل من بروتوني النظام AB وبروتون مجموعة الهيدروكسيل تتعالق مع نفس ذرات الكربون (C-1 , C-9 , C-10) والممجموعة مما يؤكد أن مجموعة الهيدروكسيل و CH_2Cl محمولة على نفس ذرة الكربون التي لا يمكن أن تكون إلا C-10 .كما يبين وجود تعالق بين بروتوني الرابطة المضاعفة خارج الحلقة (δ =5,61 و δ =5,38) وذرتي الكربون C-3 و C-5 مما يؤكد وجود االرابطة المضاعفة خارج الحلقة على الكربون C-4.

كما يبين نفس الطيف أن كل من H-13، H-13' و بروتونات مجموعة الخلات تتعالق مع نفس الكربون عند δ =169,3.

هذه الملاحظة تبين أن C-12 و C-16 لهما نفس الإزاحة الكيميائية وتؤكد أن المركب فعلا يتكون من 17 ذرة كربون.


est50 HSQC GP ns = 4
ppm
6
5
4
3
2
1
ppm
50
100
150



HMBC con gradientes
jp-862
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
200
ppm

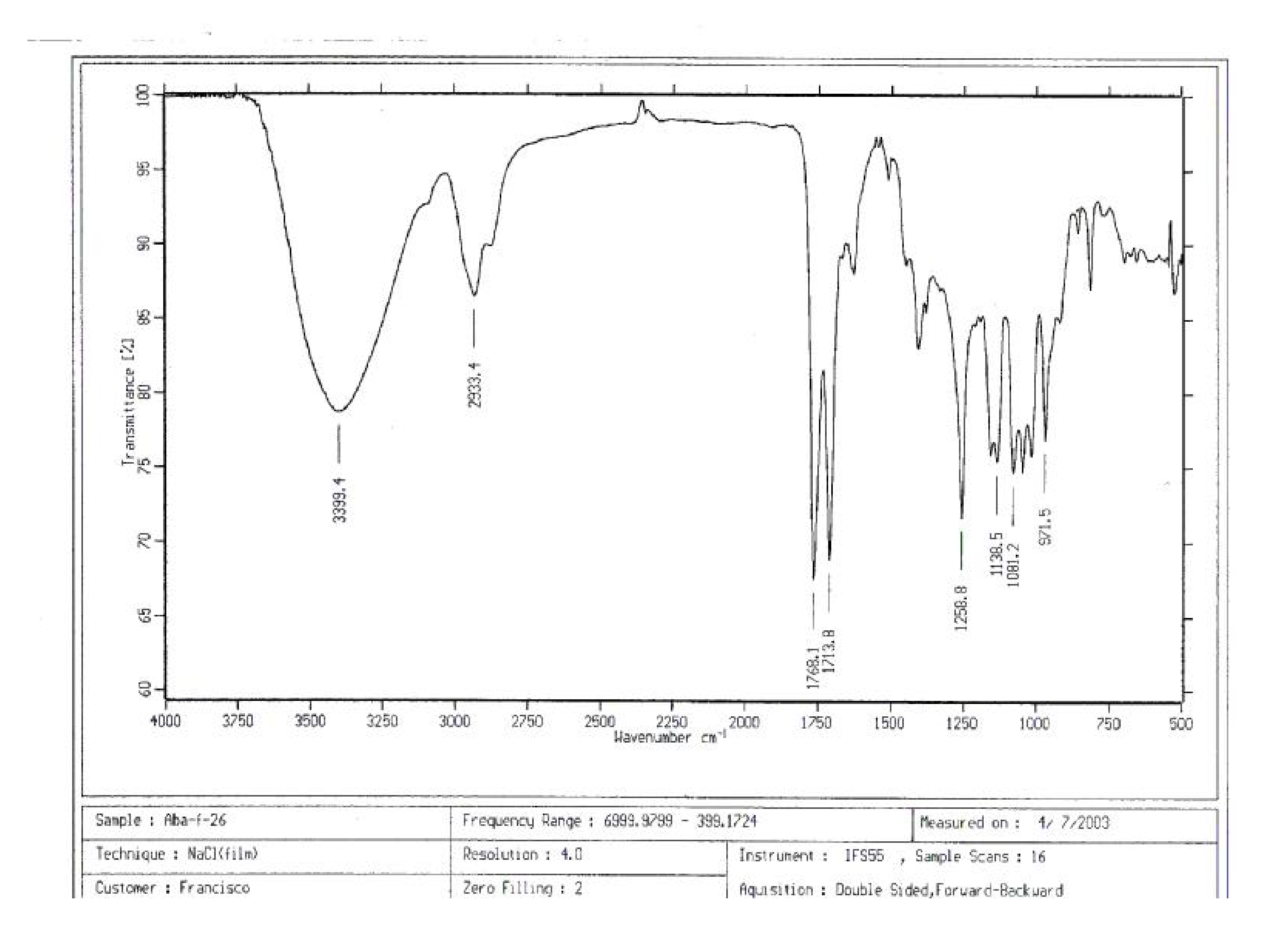
) .(1-5) محددة بواسطة قيم ثوابت الإقتران (الجدول C-7 و C-6 ، C-5 ، C-1الكيمياء الفراغية عند
H-3 يحدد إعتمادا على الإزاحة الكيميائية للبروتون C-3 لمجموعة الخلات عند ذرة الكربون βالإتجاه
[155] H-6 و الزيادة النسبية للإزاحة الكيميائية ل [154].

عند ذرة CH_2Cl)مجموعةAB () وجود تعالق بين إشارة النظام8 (الطيف رقم NOESYيبين طيف
من (H-8ax) H-8β من جهة وعدم وجود تعالق بينها وبين البروتون H-1 والبروتون C-10الكربون
(OH) لمجموعة الهيدروكسيل β أي الإتجاه CH_2Cl للمجموعة αجهة أخرى مما يؤكد الإتجاه.
وذالك نظرا لوجود تعالق بين C-3 لمجموعة الخلات عند ذرة الكربون βكما يؤكد نفس الطيف الإتجاه
H-5 و H-3البروتونين.

مجموعة هذه النتائج تقودنا إلى المركب الذي يمكن تسميته حسب أسماء المركبات المشابهة له
ذو . [157,156] 14-chloro 10β-hydroxy-10(14)-dihydro zaluzanine Dالمنشورة في البيبليوغرافيا
الصيغة الكيميائية المفصلة أدناه

14-chloro 10β-hydroxy-10(14)-dihydro zaluzanine D

مع العلم أن هذا المركب جديد يفصل لأول مرة أي لم يذكر في البيبليوغرافيا من قبل .



Transmittance [%]
100
95
90
85
80
75
70
65
60
Wavenumber cm⁻¹
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
2250
2000
1750
1500
1250
1000
750
500
3399.4
2933.4
1768.1
1713.8
1258.8
1138.5
1081.2
971.5
Sample : Aba-f-26
Frequency Range : 6999.9799 - 399.1724
Measured on : 4/ 7/2003
Technique : NaCl(film)
Resolution : 4.0
Instrument : IFS55 , Sample Scans : 16
Customer : Francisco
Zero Filling : 2
Aquisition : Double Sided,Forward-Backward

C	$\delta_{[ppm]}$	DEPT and HSQC (400 MHz)	HMBC with H (400 MHz)
1	44,8	CH	3, 14, 14', OH, 2, 2', 9α, 9β
2	33,8	CH_2	1
3	75,6	CH	15, 15', 1, 2, 2'
4	149,9	C	15, 15', 6, 5, 2, 2', 1
5	50,0	CH	15, 15', 6, 1, 7, 2, 2'
6	85,0	CH	5, 8, 8'
7	46,0	CH	13, 13', 8α, 8β,9α, 9β
8	24,0	CH_2	6, 14, 14', 9α, 9β
9	37,8	CH_2	14, 14', OH
10	74,9	C	14, 14', OH, 2, 2'
11	139,2	C	13
12	169,3	C	13, 13'
13	120,0	CH_2	----
14	53,1	CH_2	9β
15	114,5	CH_2	5
16	169,3	C	17
17	21,2	CH_3	5

Table(5-1). ^{13}C NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{91}$** (100 MHz, $CDCl_3$).

1H	$\delta_{[ppm]}$	Multiplicity	$J_{[HZ]}$	Coupling proton(s)[†] proton(s)
1	2,71	m[‡]		2, 2’, 5
2	2,21	m[§]		1, 2’, 3
3	2,15	m		1, 2, 3
4	5,63	m		2, 2’
5	3,1	br dd	9,4; 9,0	1, 6, 15, 15’
6	4,55	t	9,4	5, 7
7	2,71	m[‡]		6, 8α, 8β, 13, 13’
8β	1,73	qd	12,4; 4,1	7, 8α, 9α, 9β
8α	2,10	m[§]		7, 8β, 9α, 9β
9β	2,08	m[§]		8α, 8β, 9α
9α	1,92	td		8α, 8β, 9β, 10–OH
13	6,24	d	3,4	7
13’	5,53	d	3,1	7
14	3,46	d	10,9	14’
14’	3,40	d	10,9	14
15	5,61	brs		5
15’	5,38	brs		5
17	2,09	s		----
10-OH	2,98	brs		9α

Table(5-2). ^{1}H NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{91}$** (400 MHz, $CDCl_3$).

[†]Results from ^{1}H-^{1}H COSY spectrum.
[‡]Multiplicity not visible because of mutual overlapping.
[§]Exact coupling constants not determinable because of signals overlapping.

V.1..2 تشخيص المركب $ABAF_{101}$:

1762) يبين وجودعصابة إمتصاص عند 9) (الطيف رقم IRإمتصاص الأشعة تحت الحمراء (طيف
غير مشبعة بالإضافة إلى ذلك وجود عصابتين هامتين عند β, α لاكتون - γ تميز المجموعة ^{1}سم$^{-}$
أما الثانية فتميز مجموعة (OA_C) الخلات الأولى خاصة بمجموعة^{1}سم$^{-}$3356 و ^{1}سم$^{-}$1734
.(OH)الهيدروكسيل

) في الميثانول يعطي قمة أعظمية عند 10) (الطيف رقمUVطيف الأشعة فوق البنفسجية (
غير مشبعة β, α لاكتون - γ)، قيمة هذا الإمتصاص تقود إلى وجود λ_{max} = 223 nm نانومتر (223
11 كغاز متفاعل (الطيف رقم NH_3 بإستعمال (SMIC). تسجيل طيف الكتلة بتأين كيميائي [159, 158]
$M^{+\cdot}$=304 . مما يؤدي إلى الأيون الجزيئي MH^+=305 و$(M+NH_4)^+$=322) و الذي أعطى الأيونين
$C_{17}H_{20}O_5$الموافق للصيغة الجزيئية المجملة

(SMIEHR)السابقة مؤكدة بواسطة طيف الكتلة بتصادم الكتروني عالي الأداء المجموعات الوظيفية
: الناتجة عن الشظايا التالية *m /z* الذي يعطي قيم 12)الطيف رقم(
. $M^{+\cdot}$ تمثل الأيون الجزيئي*m/z*=304 :القمة

m/z=262,1089(78,56%) المرافقة للشظية$(M^{+\cdot} - C_2H_2O)$ ، *m/z*=244,0947(19,77%) :القمم
$(M^{+\cdot} - CH_3COOH)$المرافقة للشظية ، *m/z*=261,1017(100%) المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - CH_3CO^{\cdot})$
حيث أن هذه التكسيرة أدت إلى الإشارة القاعدية كلCO للمجموعة αالناتجة عن تكسيرة تحريضية
. (OA_C)هذه الشظايا تدل على أن المركب يحتوي على مجموعة خلات

m/z=244,0947(19,77%) المرافقة للشظية $(M^{+\cdot} - C_2H_2O\text{-}H_2O)$ ، *m/z*=226,0864(23,68) :القمم
، كلها تدل على أن المركب يحتوي على مجموعة $(M^{+\cdot} - C_2H_2O - H_2O - H_2O)$المرافقة للشظية
. (OH)هيدروكسيل

أن المركب يتكون من (5-3) الذي دونت نتائجه في الجدول 13)الطيف رقم($(RMN\text{-}^{13}C)$يؤكد طيف
ذرة كربون .17

-3) الذي دونت نتائجه في الجدول 14)الطيف رقم ((DEPT 135 et 90) أطياف مجموعة تجارب
ثلاثة (إيثيلنية($3CH_2$) منها (CH_2) مجموعات ميثيلين5، (CH_3) تبين وجود مجموعة ميثيل واحدة (5
ثلاثة منها sp^3 ($6CHsp^3$) مجموعات ميثين مهجنة 6 ، $2CH_2sp^3$روابط مضاعفة خارج الحلقة) و
ذرات كربون رباعية . ثلاثة منها 5 ويؤكد وجود δ =78,1 وδ =74,6 ، δ =72,0مؤكسجة عند
COلا يمكن أن تكون إلا الحاملة للرابطة المضاعفة خارج الحلقة و الرابعة عبارة عن مجموعة
فالخامسة إذن هي (OA_C) ، بما أن طيف الكتلة يؤكد وجود مجموعة خلات δ =170,7اللاكتونية عند

. عند حساب عدد الروابط الثنائية والحلقات (وحدات عدم δ 169,5 =أخرى أسترية عند CO مجموعة التشبع) نجد:

يمكننا تصنيف ما ($RMN-^{13}C$)لنتائج طيف . بالإعتماد على الإزاحة الكيميائية $\Omega=17-20/2+1=8$ يلي:

(الأسترية + المجموعة اللاكتونية) رابطتين مضاعفتين 2CO (ثلاثة روابط مضاعفة) ، $3CH_2=$ والحلقة اللاكتونية . إذن لم يبقى لنا إلا وحدتي عدم التشبع ، بما أن ذرات الكربون المتبقية كلها مشبعة أي مهجنة sp^3 وبناءا على ذلك فان الهيكل السيسكوي تربيني يجب أن يتكون من حلقتين وبالرجوع الى البيبليوغرافيا يمكننا أن نؤكد الى حد بعيد أن هذا المركب لا يمكن أن يكون إلا قايانوليدا (guaianolide) أو أوديسمانوليدا (eudesmanolide) . بما أن المركب يحتوي على ثلاثة روابط مضاعفة خارج الحلقة فإنه لا يمكن أن يكون اوديسمانوليدا وبالتالي فهو قايانوليدا . حيث أن إحدى الروابط السابقة لا بد أن تكون بين C-10 و C-14 لأن مما ينفي وجود الأوديسمانوليد C-10 عنده لا بد أن تكون رباعي sp^3.

طيف $RMN-^1H$ (الطيف رقم 15 في الجدول الذي دونت نتائجه في (4-5)) يبين وجود ثلاثة مجموعات من الإشارات مميزة خاصة ببروتونات ثلاثة رابط مضاعفة خارج الحلقة .

الأولى عند δ=6,28 d, J=3,1 و δ=6,15 d, J=3,0 والتي تبين وجود تزاوج أليلي مميز لبروتونات مجموعة $CH_2=$ مترافقة مع CO خاصة بلاكتون سيسكوي تربيني هذه الإشارات يمكن أن ننسبها إلى البروتونين H-13 و H-13’ .

أما المجموعة الثانية التي تظهر على شكل إشارتين أحاديتين عند δ =5,33 و δ =5,52 يمكن نسبها إلى البروتونين H-15 و H-15’ . أما المجموعة الثالثة التي تظهر هي الأخرى على شكل إشارة أحادية عند δ =5,12 و δ =4,99 يمكن نسبهما إلى البروتونين H-14 و H-14’ هذه الإشارات الأربعة الأخيرة سنعود للتأكيد عليها فيما بعد .

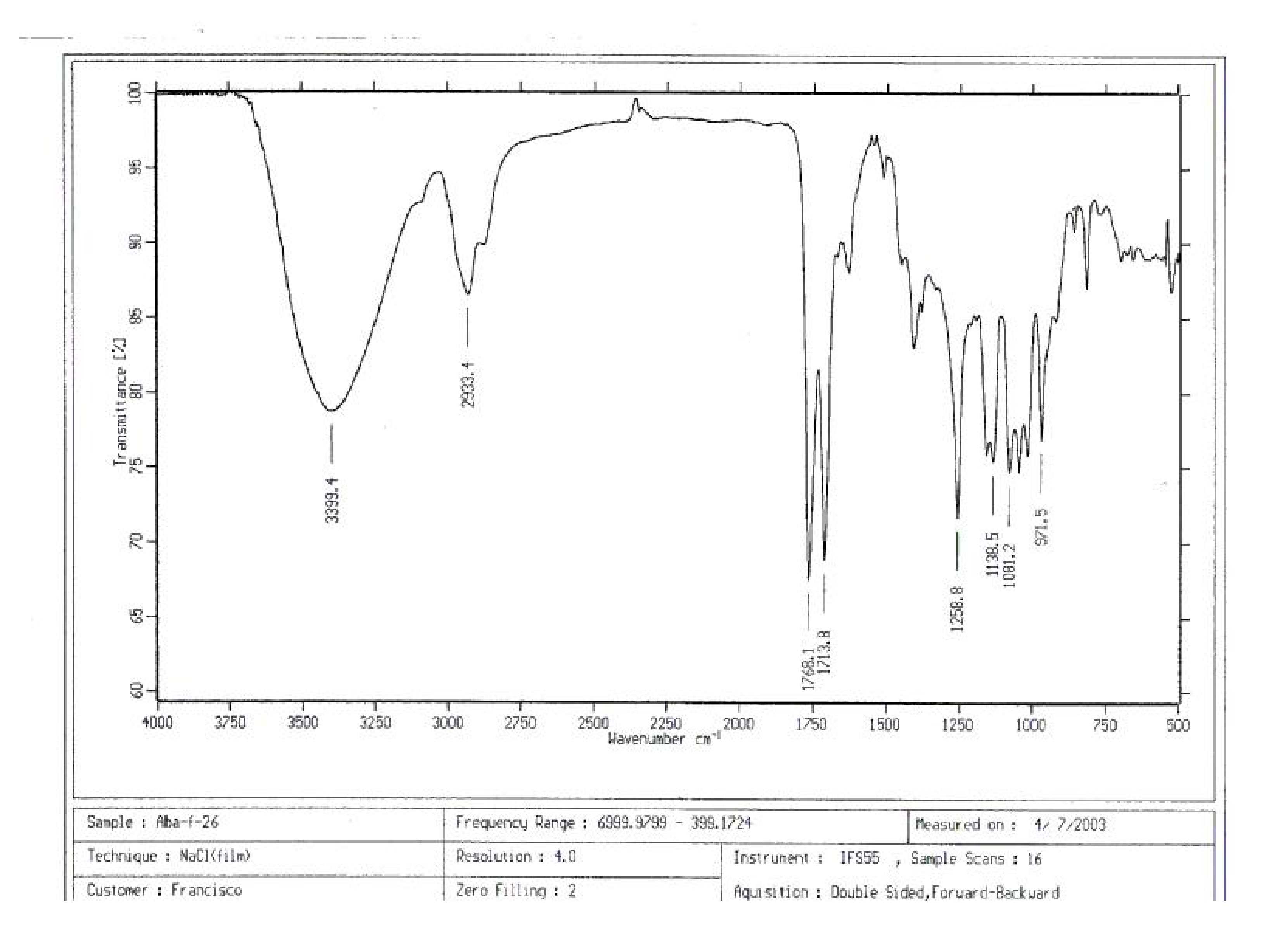
طيف تجربة $Cosy(^1H-^1H)$ (الطيف رقم 16 في الجدول الذي دونت نتائجه في (4-5)) وبمعرفة H-13 و H13’ تسمح بتحديد H-7 عند δ =2,8 والذي هو الأخر يقودنا إلى تعيين H-6 عند δ =4,09 على شكل إشارة ثلاثية J=10,5.

طيف تجربة HSQC (الطيف رقم 17 في الجدول الذي دونت نتائجه في (3-5)) يبين وجود تعالق بين هذا البروتون (H-6) وكربون عند δ =78,52 وعليه قيمة هذه الإزاحة مميزة لكربون غلق الحلقة اللاكتونية فإن هذه الأخيرة مغلقة في الوضع 6.

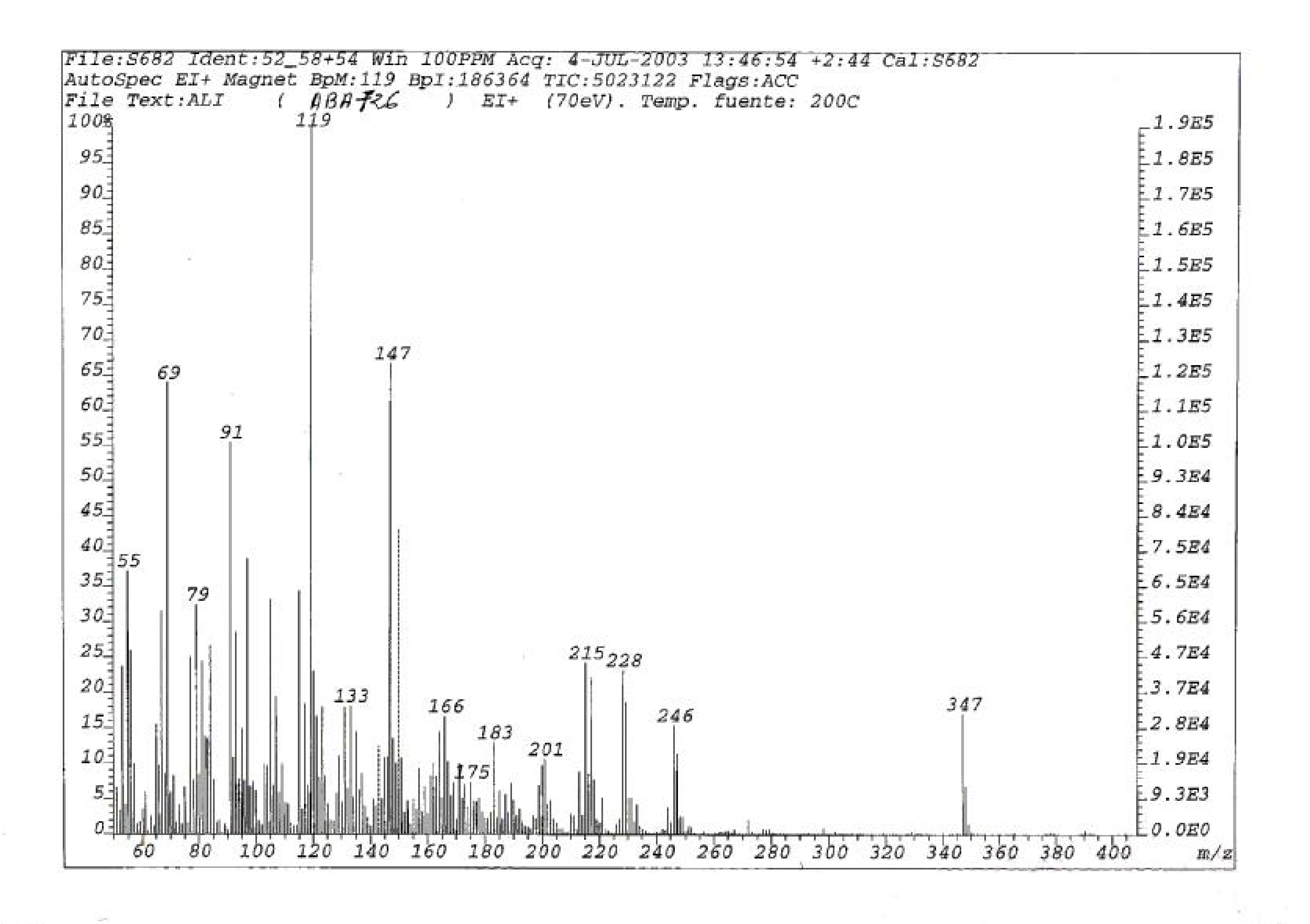
بالرجوع إلى طيف تجربة $Cosy(^1H-^1H)$ وبالإعتماد على H-6 نستطيع تحديد H-5 عند δ =2,79 حيث يوجد تعالق بين هذا الأخير و البروتونين H-15 و H-15’ المشار إليهما أعلاه مؤكدا وجود رابطة مضاعفة عند ذرة الكربون C-4 مما يدعم التوزيع السابق الذكر للبروتونين H-15 و H-15’ .

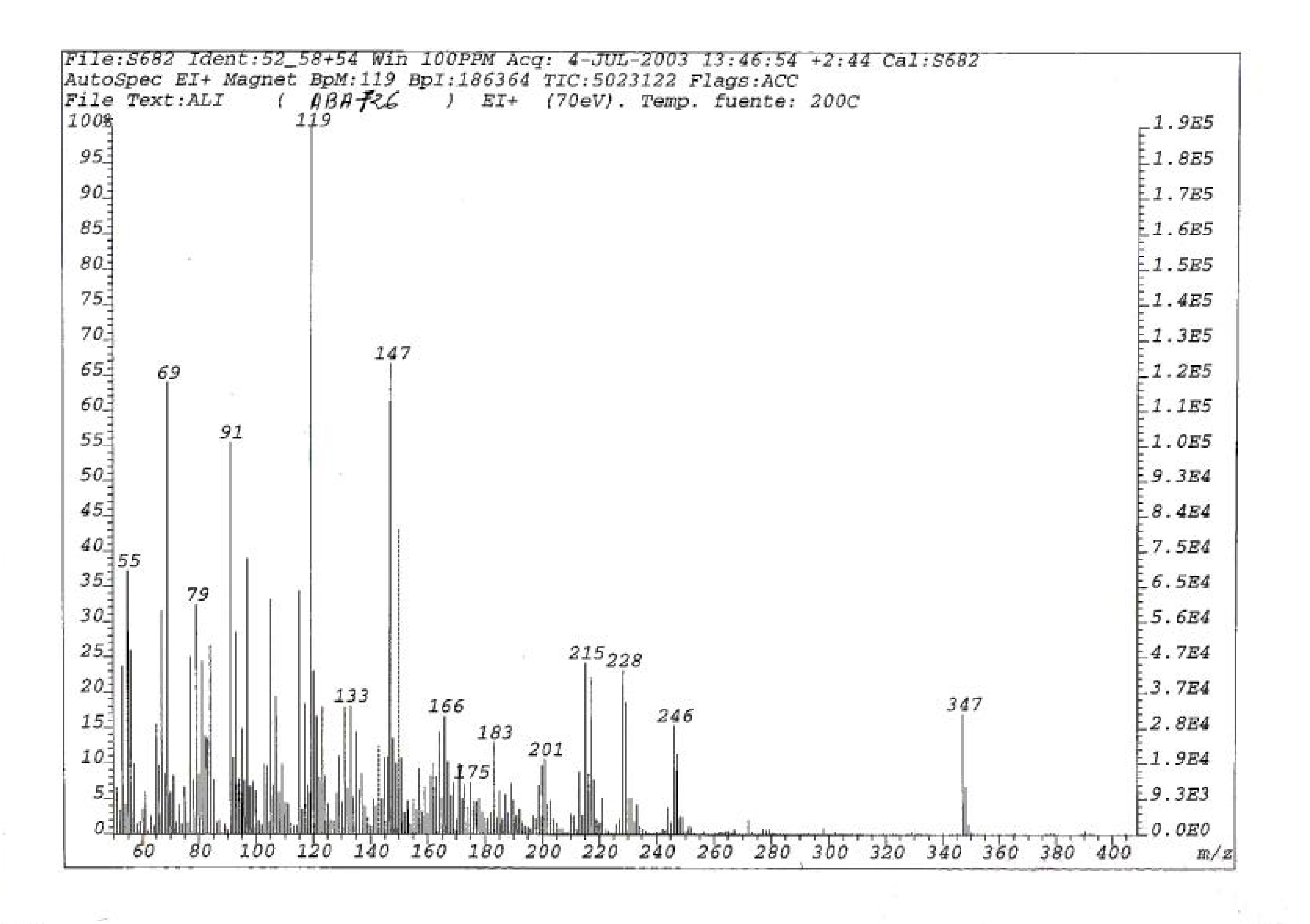
الذي لا يمكن أن يكون إلا δ =2,98 وإشارة بروتون أخر عند H-5 يبين نفس الطيف وجود تعالق بين
(guaianolide). مما يؤكد مرة أخرى أن الهيكل السيسكوي تربيني اللاكتوني هوفعلا قايانوليدا H-1
المشار إليهما أعلاه مؤكدا وجود H-14’ و H-14 و البروتونين H-1 نفس الطيف يبين وجود تعالق بين
H-14’ و H-14. مما يدعم التوزيع السابق الذكر للبروتونين C-10 رابطة مضاعفة عند ذرة الكربون
هذين البروتونين يتعالقين δ =1,78 عند H-2’ و δ =2,36 عند H-2 تؤدي إلى تحديد كل من H-1 معرفة
. قيمة إزاحته الكيميائية تبين أن مجموعة الخلات H-3 هو بالضرورة δ=5,55 مع بروتون عند
. C-3 متصلة بذرة الكربون
قيمة الإزاحة الكيميائية δ =3,97 عند H-8 يقودنا إلى تحديد إشارة H-7 في نفس الطيف و بالرجوع إلى
. C-8 الهيدروكسيل محمولة من قبل ذرة الكربون لهذا البروتون تدل على أن مجموعة
عند H-9’ و δ =2,68 عند H-9 سمح بتحديد إشارة كل من H-8 في نفس الطيف دائما و بالإعتماد على
δ =2,30
. حددنا كل ذرات الكربون الحاملة لها HSQC بتحديدنا لجميع البروتونات والرجوع إلى طيف تجربة
) .(4-5) محددة بواسطة قيم ثوابت التزاوج (الجدول C-7 و C-6 ، C-5 ، C-1 الكيمياء الفراغية عند
H-3 يحدد إعتمادا على الإزاحة الكيميائية للبروتون C-3 لمجموعة الخلات عند ذرة الكربون β الإتجاه
.[155] H-6 و الزيادة النسبية للإزاحة الكيميائية ل [154]
فيمكن تفسيره بوجود تعالق بين بروتونه C-8 لمجموعة الهيدروكسيل عند ذرة الكربون α أما الإتجاه
) مما يعني أن هذين δ 2,30= (الذي يوجد في وضع محوري عند H–9’ (H-9α) والبرررروتون
.W البروتونين يشكلا تزاوج
مجموعة هذه النتائج تقودنا إلى المركب الذي يمكن تسميته حسب أسماء المركبات المشابهة له
ذو الصيغة الكيميائية المفصلة . [157,156] 8α-hydroxy zaluzanine D المنشورة في البيبليوغرافيا
أدناه .

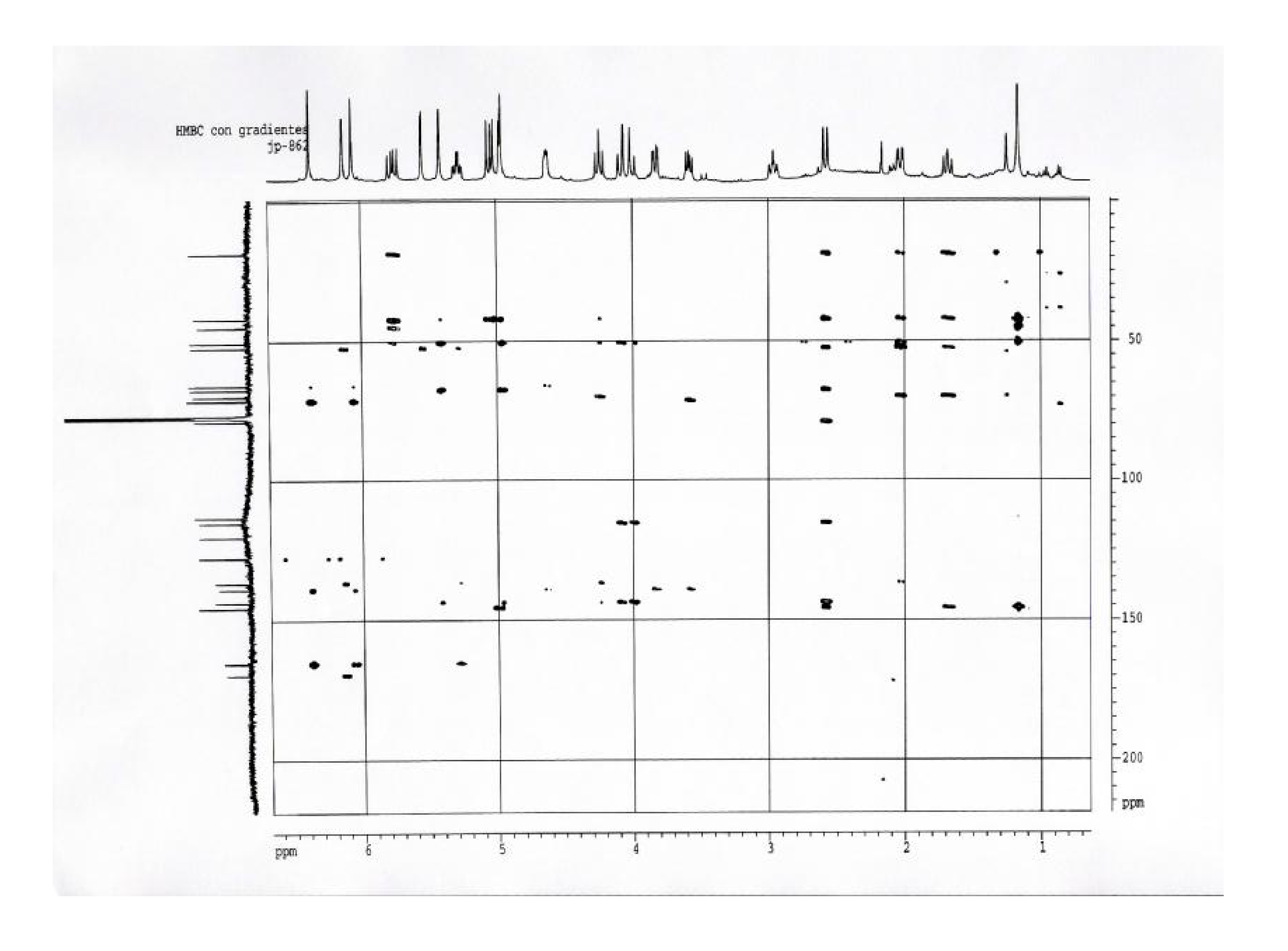
8α-hydroxy zaluzanine D
(kandavanolide)

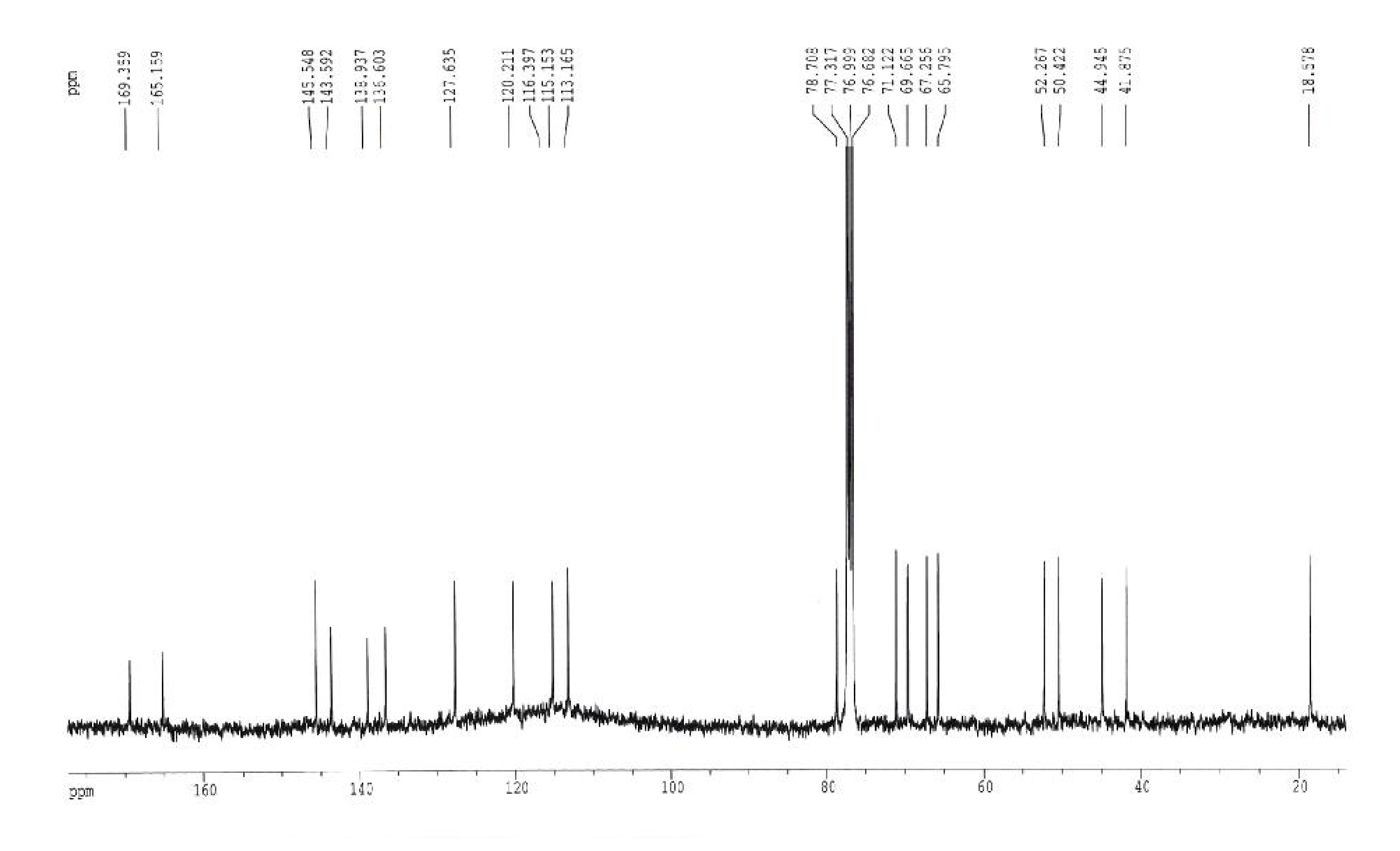


Transmittance [%]
100
95
90
85
80
75
70
65
60
3399.4
2933.4
1768.1
1713.8
1250.8
1138.5
1081.2
971.5
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
2250
2000
1750
1500
1250
1000
750
500
Wavenumber cm⁻¹
Sample : Aba-f-26
Frequency Range : 6999.9799 - 399.1724
Measured on : 4/ 7/2003
Technique : NaCl(film)
Resolution : 4.0
Instrument : IFS55 , Sample Scans : 16
Customer : Francisco
Zero Filling : 2
Aquisition : Double Sided,Forward-Backward

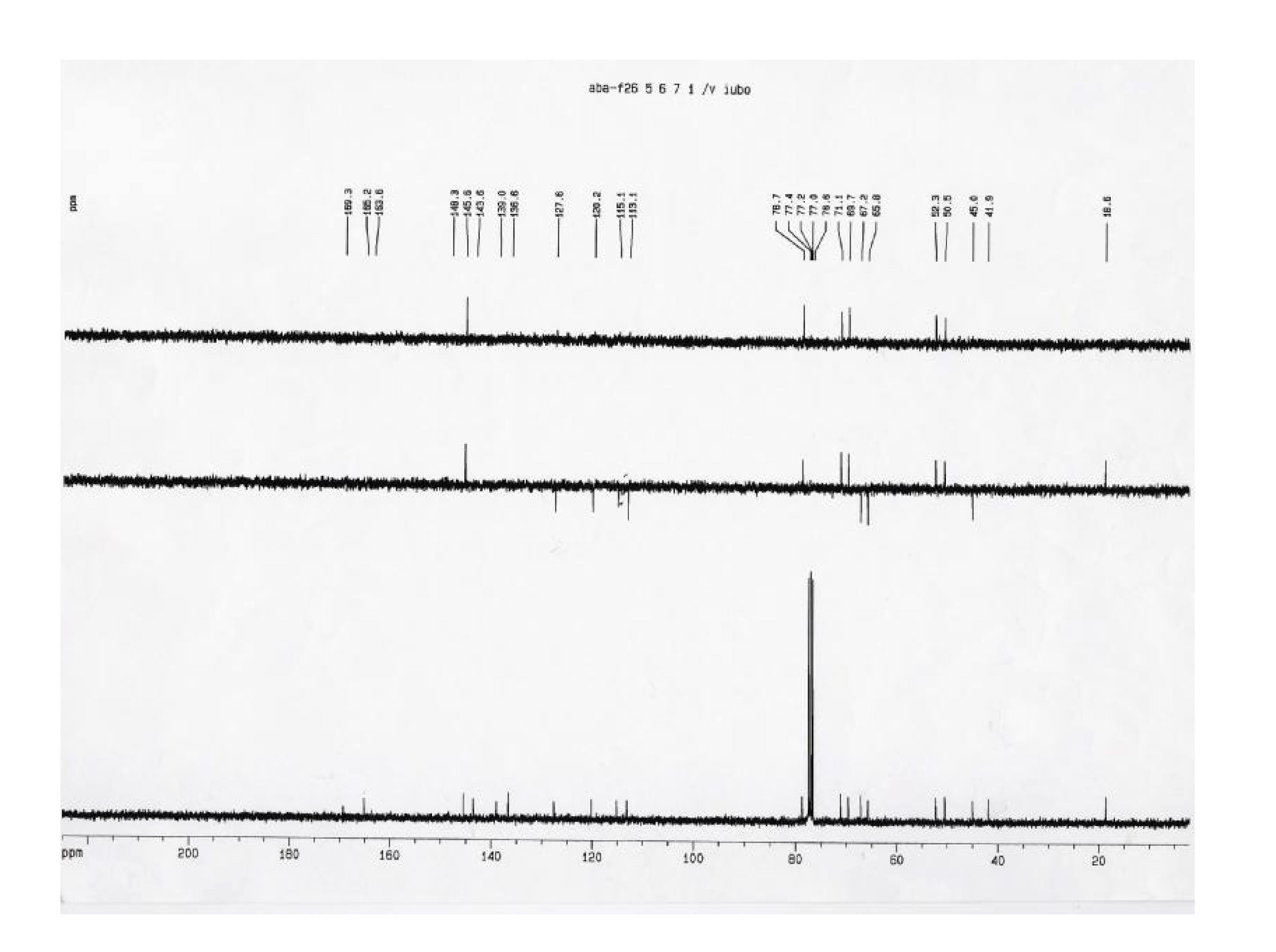

File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA F26) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
55
69
79
91
119
133
147
166
175
183
201
215
228
246
347
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
m/z
1.9E5
1.8E5
1.7E5
1.6E5
1.5E5
1.4E5
1.3E5
1.2E5
1.1E5
1.0E5
9.3E4
8.4E4
7.5E4
6.5E4
5.6E4
4.7E4
3.7E4
2.8E4
1.9E4
9.3E3
0.0E0


File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA-F26) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1.9E5
1.8E5
1.7E5
1.6E5
1.5E5
1.4E5
1.3E5
1.2E5
1.1E5
1.0E5
9.3E4
8.4E4
7.5E4
6.5E4
5.6E4
4.7E4
3.7E4
2.8E4
1.9E4
9.3E3
0.0E0
55
69
79
91
119
133
147
166
175
183
201
215
228
246
347
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
m/z


HMBC con gradientes
jp-862
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
200
ppm



aba-f-26
ppm
169.359
165.159
145.548
143.592
138.937
136.603
127.635
120.211
116.397
115.153
113.165
78.708
77.317
76.999
76.682
71.122
69.665
67.256
65.795
52.267
50.422
44.945
41.875
18.578
ppm
160
140
120
100
80
60
40
20


aba-f26 5 6 7 1 /v iubo
ppm
169.3
165.2
163.6
148.9
145.6
143.6
139.0
136.6
127.6
120.2
115.1
113.1
78.7
77.4
77.2
77.0
76.6
71.1
69.7
67.2
65.8
52.3
50.5
45.0
41.9
18.6
ppm
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20

aba-f-26

ppm

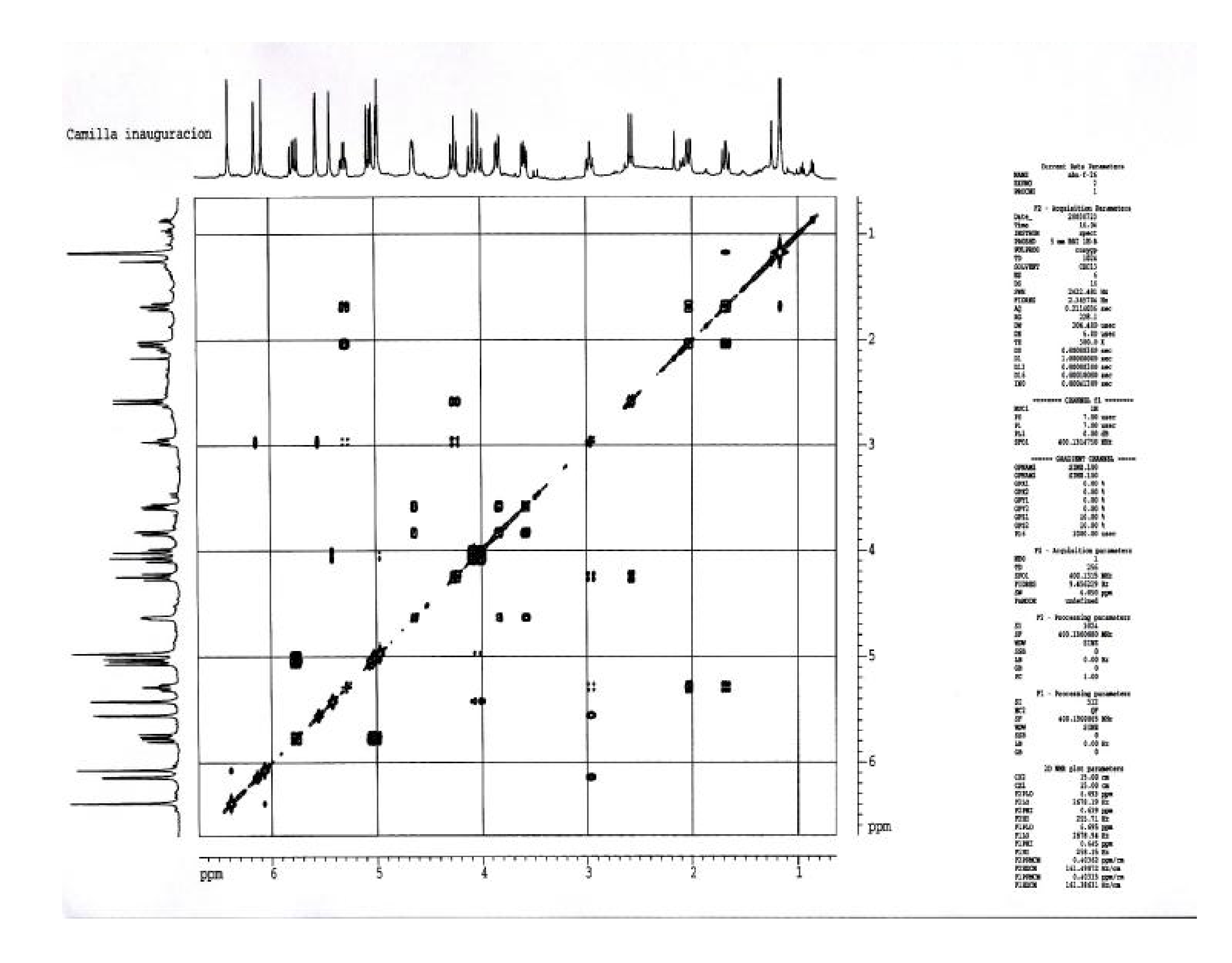
7.26016

6.38078
6.13761
6.13013
6.06413
5.79723
5.77048
5.75378
5.72706
5.55130
5.54414
5.41557
5.31330
5.30303
5.28635
5.27605
5.25943
5.24927
5.06514
5.03843
5.01892
4.97536
4.96416
4.64341
4.63538
4.62727
4.61889
4.27001
4.24145
4.21293
4.09954
4.06526
4.01431
3.98017
3.84546
3.83579
3.81739
3.80886
3.59942
3.59090
3.58238
3.57143
3.56337
3.55642
2.98816
2.98103
2.96792
2.96089
2.95381
2.94081
2.93360
2.92644
2.62952
2.59353
2.56404
2.53471
2.50367
2.48006
2.45776
2.32176
2.17191
2.16583
2.10513
2.09767
2.08749
2.07884
2.07512
2.04993
2.03950
2.01742
2.00717
1.70747
1.67862
1.64813
1.29627
1.27828
1.24916
1.16772
0.95413
0.86652
0.84930

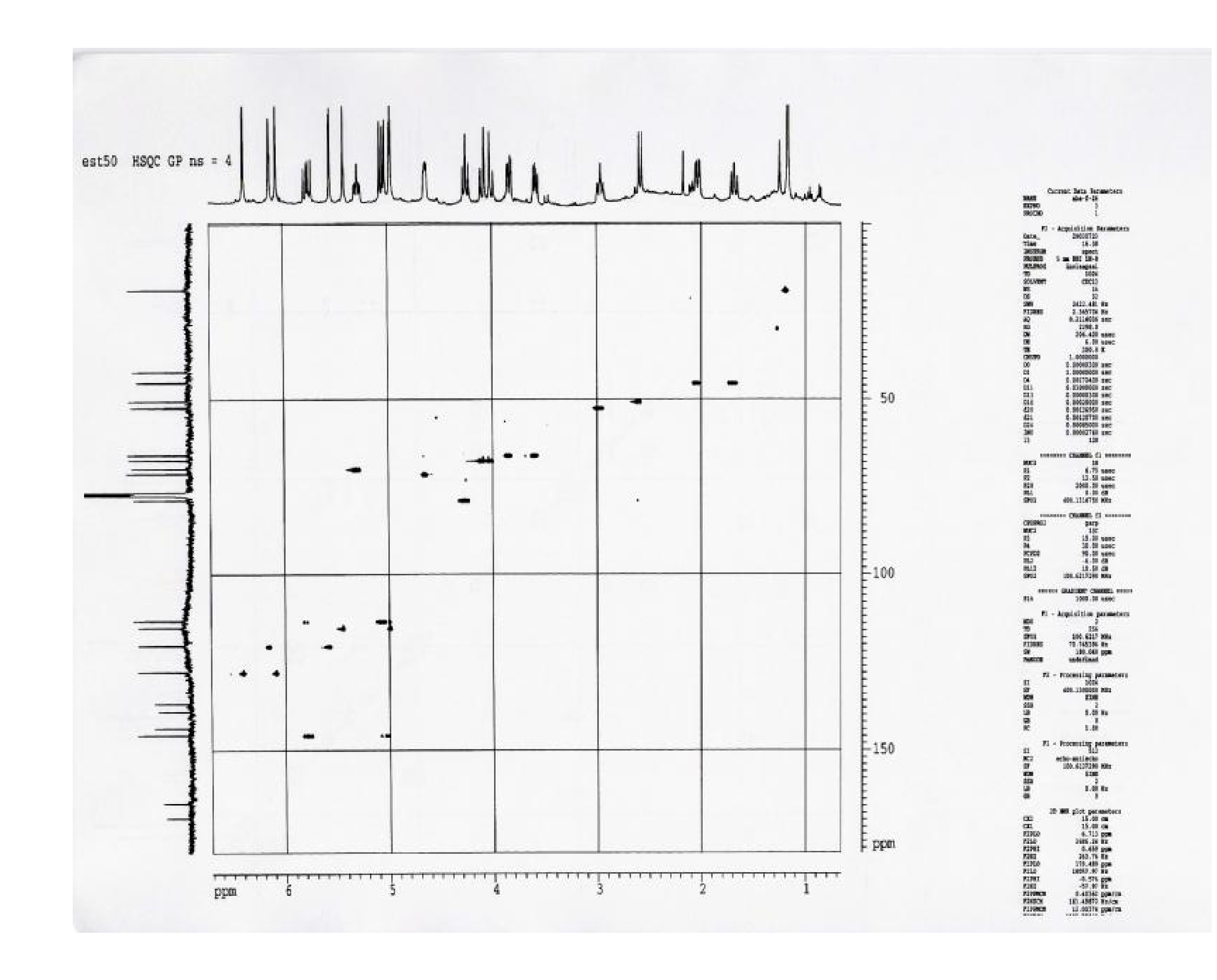
Integral

1.650 | 3.387 | 0.151 | 6.753 | 3.156 | 2.973 | 3.111 | 2.935 | 11.051 | 4.144 | 3.926 | 6.310 | 3.311 | 0.286 | 2.408 | 3.094 | 20.873 | 3.280 | 0.350 | 14.827 | 0.857 | 1.193

ppm 7 6 5 4 3 2 1



Camilla inauguracion
ppm
1
2
3
4
5
6
ppm
6
5
4
3
2
1



est50 HSQC GP ns = 4
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
ppm

C	$\delta_{[ppm]}$	DEPT and HSQC (500 MHz)
1	45,6	CH
2	36,5	CH_2
3	74,6	CH
4	147,3	C
5	51,7	CH
6	78,1	CH
7	51,0	CH
8	72,0	CH
9	41,5	CH_2
10	138,0	C
11	142,2	C
12	170,7	C
13	123,2	CH_2
14	117,4	CH_2
15	115,7	CH_2
16	169,5	C
17	21,2	CH_3

Table(5-3). ^{13}C NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{101}$** (75 MHz, $CDCl_3$).

1H	$\delta_{[ppm]}$	Multiplicity	$J_{[HZ]}$	Coupling proton(s) † proton(s)
1	3,01	m		2, 2’, 5, 14
2	2,36	m		1, 2’, 3
2’	1,78	m		1, 2, 3
3	5,55	m		2, 2’
5	2,79	m		1, 6, 15, 15’
6	4,09	t	9,4	5, 7
7	2,82	m		6, 8, 13, 13’
8	3,97	m		7, 9, 9’
9	2,68	dd	4,8; 4,9	8, 9’, 14, 14’
9’	2,30	m		8, 9, 14’
13	6,28	d	3,4	7
13’	6,15	d	3,1	7
14	5,12	s		1, 9
14’	4,99	s		9, 9’
15	5,52	s		5
15’	5,33	s		5
17	2,09	s		----

Table(5-4). ^{1}H NMR chemical shifts of compound **$ABAF_{101}$** (300 MHz, $CDCl_3$).

V.1.3 . تشخيص المركب $ABAF_{81}$:

يعطي إشارة خاصة بالأيون 18)الطيف رقم((SMIEHR)طيف الكتلة بتصادم إلكتروني عالي الأداء
. $C_{17}H_{20}O_4$ المرافقة إلى الصيغة الجزيئية المجملة m/z=288 عند ($M^{+\cdot}$)الجزيئي
: الناتجة عن الشظايا التالية m/z كما يعطي نفس الطيف قيم
المرافقة (m/z=228,0863(60,55% ، ($M^{+\cdot} - C_2H_2O$)المرافقة للشظية (m/z=246,0946(100% : القمم
. (OA_C) ، كلها تدل على أن المركب يحتوي على مجموعة خلات ($M^{+\cdot} - CH_3COOH$)للشظية
يؤكد أن المركب يتكون من (5-5) الذي دونت نتائجه في الجدول 19)الطيف رقم(($RMN-^{13}C$)طيف
ذرة كربون .17
يبين (5-5) الذي دونت نتائجه في الجدول 20)الطيف رقم ((DEPT 135 et 90)أطياف تجارب
روابط ثلاثة (إيثيلنية($3CH_2$) منها (CH_2) مجموعات ميثيلين6، (CH_3) وجود مجموعة ميثيل واحدة
إثنتين منها مؤكسجة sp^3 ($5CHsp^3$) مجموعات ميثين مهجنة 5 ، $3CH_2sp^3$مضاعفة خارج الحلقة) و
عند
ثلاثة منها لا يمكن أن تكون إلا الحاملة ذرات كربون رباعية .5 ويؤكد وجود δ =83,7 ،δ=74,7
اللاكتونية .COأما الرابعة فهي مجموعة للروابط المضاعفة خارج الحلقة
.Ω=17-20/2 +1=8: عند حساب عدد الروابط الثنائية والحلقات (وحدات عدم التشبع) نجد
: يمكننا تصنيف ما يلي ($RMN-^{13}C$)لنتائج طيف بالإعتماد على الإزاحة الكيميائية
(الأسترية + المجموعة اللاكتونية) رابطتين مضاعفتين 2CO (ثلاثة روابط مضاعفة) ، $3CH_2$=
والحلقة اللاكتونية. إذن لم يبقى لنا إلا وحدتي عدم التشبع ، بما أن ذرات الكربون المتبقية كلها مشبعة
وبناءا على ذلك فإن الهيكل السيسكوي تربيني يجب أن يتكون من حلقتين وبالرجوع sp^3أي مهجنة
الى البيبليوغرافيا يمكننا أن نؤكد الى حد بعيد أن هذا المركب لا يمكن أن يكون إلا قايانوليدا
.(eudesmanolide) أو أوديسمانوليدا (guaianolide)
بالإضافة إلى ذرة الكربون الرباعية المهجنة δ =0,90إن غياب مجموعة الميثيل الزاوي في جوار
المميزتين لعائلة ($RMN-^{13}C$) و($RMN-^1H$) في كل من طيفي δ =40,0في جوار C-10 sp^3
كما أن إحتواء المركب .(guaianolide)مما يؤكد أن هذا المركب هو قايانوليدا الأوديسمانوليدات
على ثلاثة روابط مضاعفة خارج الحلقة يبين بأنه لا يمكن أن يكون أوديسمانوليدا .
يؤكد وجود ثلاثة روابط (5-6)) الذي دونت نتائجه في الجدول 21 (الطيف رقم($RMN-^1H$)طيف
مضاعفة خارج الحلقة بالإضافة إلى إشارتين خاصة ببروتونين محمولين من قبل ذرتي كربون

قيمة هذه الإزاحة تدل على أن هذا البروتون δ =5,56 عند brdd مؤكسجتين الأولى تظهر على شكل
أما الأخرى فتظهر على شكل إشارة ثلاثية (OAc) محمول على ذرة كربون حاملة لمجموعة خلات
عند δ=4,06 , J=9,5

قيم ثوابت التزاوج تدل على أن هذا البروتون يقترن مع بروتونين يكونان في وضع محوري بالنسبة
ومنه فإن الحلقة اللاكتونية مغلقة عند ذرة H-6 له .مما يعني أنه في حالتنا هذه لا يمكن أن يكون إلا
الكربون C-6.

مما يعني أن المركب غير H_8-ax مميزة ل δ =1,50 يبين كذالك هذا الطيف إشارة لبروتون واحد عند
مستبدل في الموقع C-8.

H-8 إلى $ABAF_{101}$ غياب إشارة بروتون محمول من قبل كربون مؤكسج الذي نسب في المركب
المجاور لمجموعة هيدروكسيل (OH).

لهذا المركب لا يختلف عن الأطياف الموالية للمركب RMN-^{13}C و RMN-^{1}H على العموم فإن طيفي
إلا في $ABAF_{101}$:

- غياب ذرة كربون CHsp^3 مؤكسجة وظهور مجموعة CH$_2$sp^3 مما يؤكد أن C-8 غير مستبدل
.
- غياب إشارة بروتون محمول من قبل كربون مؤكسج مما يؤكد أن مجموعة الخلات محمولة
من قبل C-3 .

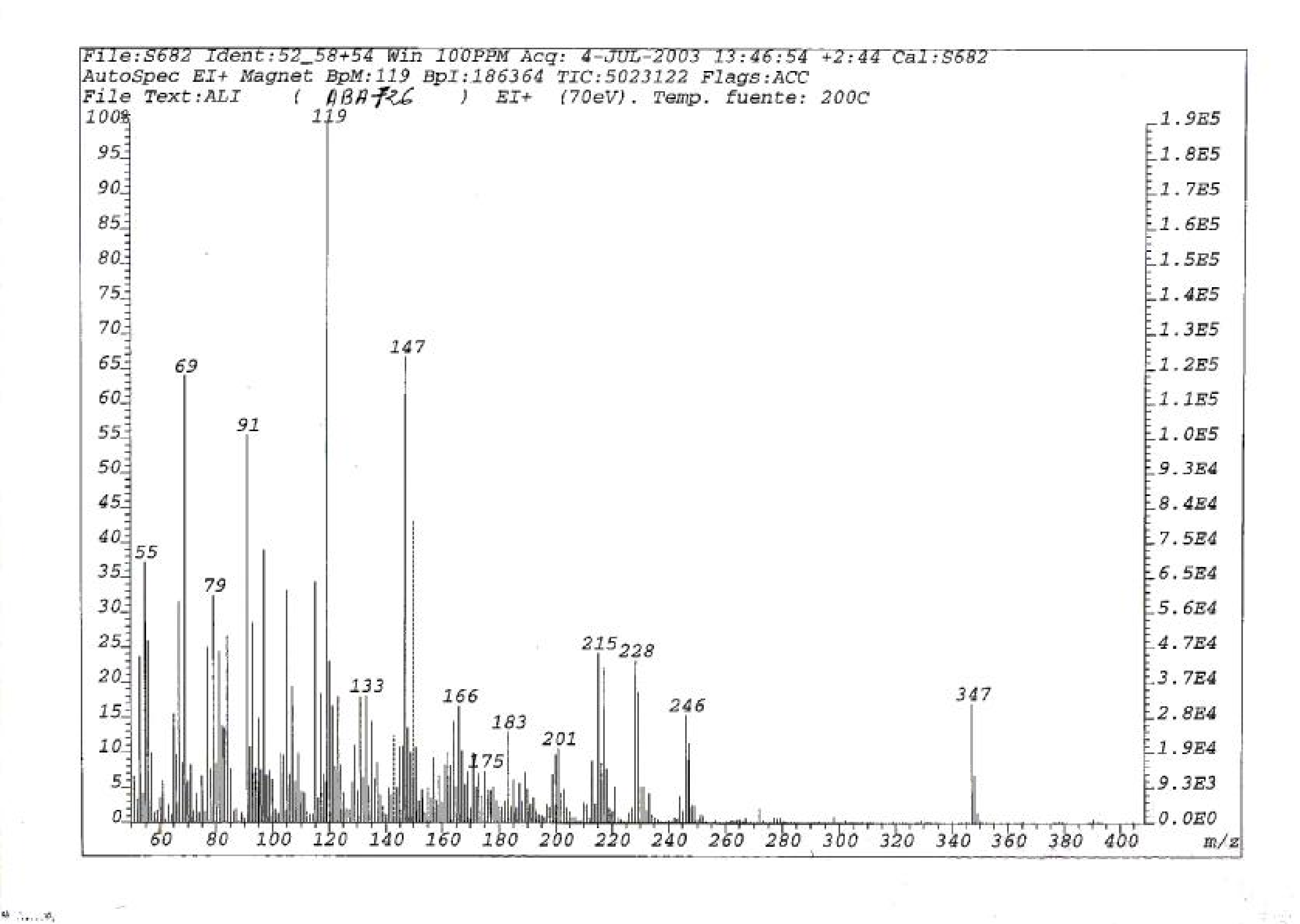
إن مجموعة المعلومات السابقة تؤدي إلى الصيغة الكيميائية المفصلة التالية:

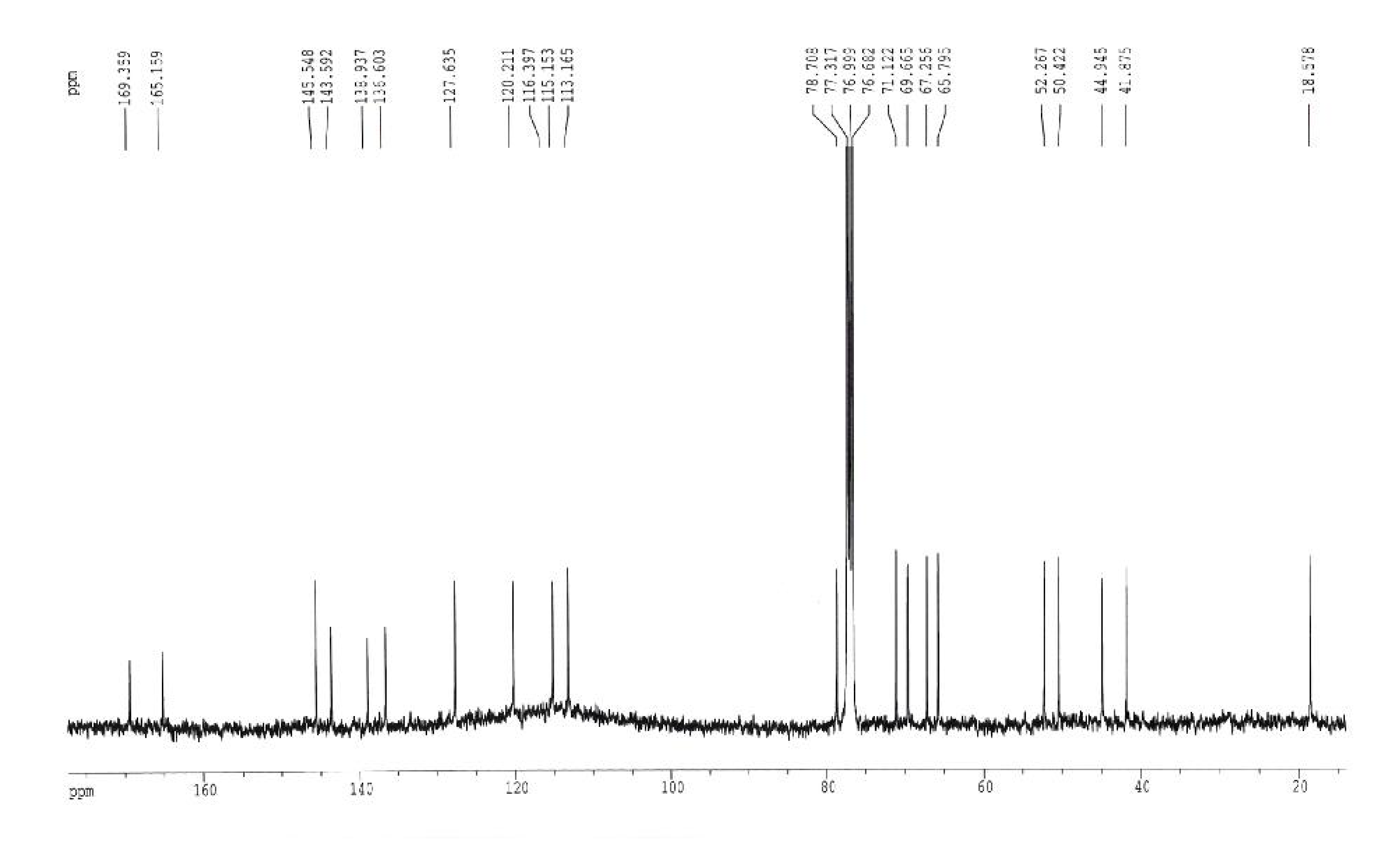
zaluzanine D

) (6-5) محددة بواسطة قيم ثوابت الإزدواج (الجدول C-7 و C-6 ، C-5 ، C-1 الكيمياء الفراغية عند
.

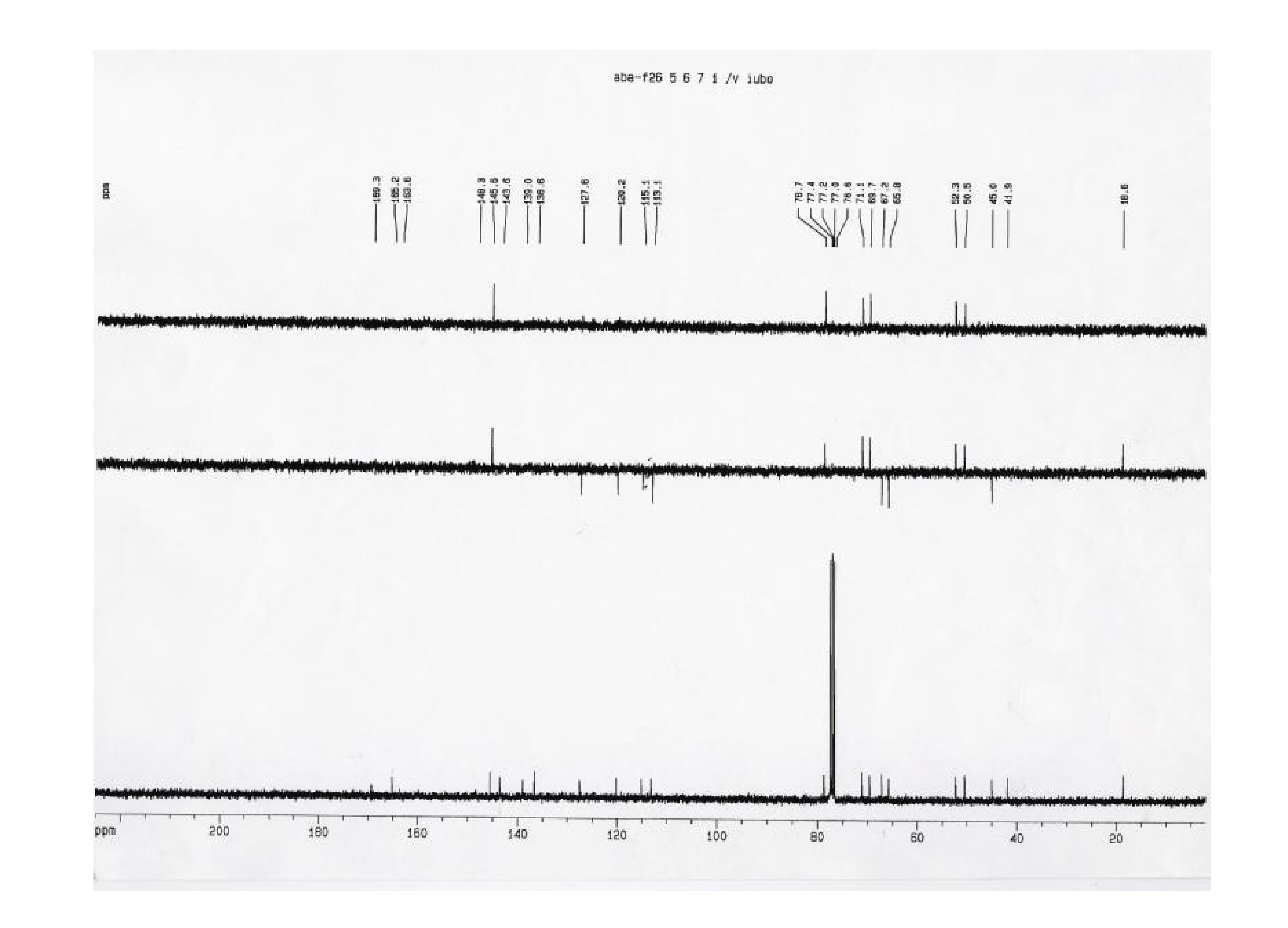
H-3 يحدد إعتمادا على الإزاحة الكيميائية للبروتون C-3 لمجموعة الخلات عند ذرة الكربون β الإتجاه
H-6 [155] و الزيادة النسبية للإزاحة الكيميائية ل [154].

حسب معلوماتنا البيبليوغرافية فإن هذا المركب يفصل لأول مرة من جنس القنطريون (*Centaurea*).


File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA-726) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
119
147
69
91
55
79
133
166
183
175
201
215
228
246
347
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
m/z
1.9E5
1.8E5
1.7E5
1.6E5
1.5E5
1.4E5
1.3E5
1.2E5
1.1E5
1.0E5
9.3E4
8.4E4
7.5E4
6.5E4
5.6E4
4.7E4
3.7E4
2.8E4
1.9E4
9.3E3
0.0E0



aba-f-26
ppm
169.359
165.159
145.548
143.592
138.937
136.603
127.635
120.211
116.397
115.153
113.165
78.708
77.317
76.999
76.682
71.122
69.665
67.256
65.795
52.267
50.422
44.945
41.875
18.578
ppm
160
140
120
100
80
60
40
20



aba-f26 5 6 7 1 /v iubo
ppm
169.3
165.2
163.6
148.3
145.6
143.6
139.0
136.6
127.6
120.2
115.1
113.1
78.7
77.4
77.2
77.0
76.6
71.1
69.7
67.2
65.8
52.3
50.5
45.0
41.9
18.6
ppm
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20

aba-f-26

ppm

7.26016
6.38078
6.13761
6.13013
6.06413
5.79723
5.77048
5.75378
5.72706
5.55130
5.54414
5.41557
5.31330
5.30303
5.28635
5.27605
5.25943
5.24927
5.06534
5.03843
5.01892
4.97536
4.96416
4.64341
4.63538
4.62727
4.61889
4.27001
4.24145
4.21293
4.09954
4.06526
4.01431
3.98017
3.84546
3.83679
3.81739
3.80886
3.59942
3.59090
3.58238
3.57143
3.56337
3.55442
2.98816
2.98103
2.96792
2.96089
2.95381
2.94081
2.93360
2.92644
2.62952
2.59353
2.56404
2.53471
2.50367
2.48006
2.45776
2.32176
2.17191
2.16583
2.10513
2.09767
2.08749
2.07884
2.07512
2.04993
2.03950
2.01742
2.00717
1.70747
1.67862
1.64813
1.29627
1.27828
1.24916
1.16772
0.95413
0.86652
0.84930

Integral

1.650
3.387
0.151
6.753
3.156
2.973
3.111
2.935
11.051
4.144
3.926
6.310
3.311
0.286
2.408
3.094
20.873
3.280
0.350
14.827
0.857
1.193

ppm 7 6 5 4 3 2 1

C	$\delta_{[ppm]}$	DEPT (300 MHz)
1	44,6	CH
2	34,4	CH_2
3	74,7	CH
4	148,0	C
5	50,3	CH
6	83,7	CH
7	45,3	CH
8	30,6	CH_2
9	36,5	CH_2
10	139,6	C
11	147,7	C
12	170,7	C
13	120,3	CH_2
14	114,4	CH_2
15	113,6	CH_2
16	----	C
17	21,2	CH_3

Table(5-5). ^{13}C NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{81}$**(75 MHz, $CDCl_3$).

1H proton(s)	$\delta_{[ppm]}$	Multiplicity	$J_{[HZ]}$
1	2,89	m	
2	2,29	m	
2’	1,49	m	
3	5,56	brdd	
5	2,42	m	
6	4,06	t	9,5
7	2,50	m	
8	1,84	m	
8'	1,46	m	
9	2,29	m	
9’	1,21	m	
13	6,27	d	3,4
13’	5,47	d	2,9
14	4,98	s	
14’	4,95	s	
15	5,43	s	
15’	5,29	s	
17	2,10	s	

Table(5-6). ^{1}H NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{81}$**(300 MHz, $CDCl_3$).

V.1..4 تشخيص المركب $ABAF_{64}$:

يعطي إشارة خاصة بالأيون 22)رقم الطيف((SMIEHR)طيف الكتلة بتصادم الكتروني عالي الأداء
الجزيئي($M^{+\cdot}$) عند m/z=248,1415(83,88) مما يقود إلى الصيغة الجزيئية المجملة $C_{15}H_{20}O_3$.
: الناتجة عن الشظايا التالية m/z كما يعطي نفس الطيف قيم
المرافقة للشظية($M^{+\cdot}$ – H_2O) ، m/z=215(15,98%) المرافقة للشظية (m/z=230(30,08% :القمم
. (OH)، كلها تدل على أن المركب يحتوي على مجموعة هيدروكسيل ($M^{+\cdot}$ – H_2O– CH_3)
1767عصابة إمتصاص عند) يبين وجود23) (الطيف رقم IRطيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء (
غير مشبعة بالإضافة إلى ذلك وجود عصابة هامة عند β, α لاكتون - γ تميز المجموعة سم$^{-1}$
. وإحدى ذرات الكربون للهيكل السيسكوي تربيني (OH) خاصة بمجموعة الهيدروكسيل سم$^{-1}$3456
يكون على شكل ميثيل .
يؤكد أن المركب يتكون من (5-7) الذي دونت نتائجه في الجدول 24) الطيف رقم(($RMN-^{13}C$)طيف
15. ذرة كربون
-7) الذي دونت نتائجه في الجدول 25)الطيف رقم ((DEPT 135 et 90)أطياف مجموعة تجارب
رابطة (إيثيلنية($1CH_2$) منها (CH_2) مجموعات ميثيلين4، ($2CH_3$) يبين وجود مجموعتي ميثيل (5
من بينها sp^3 ($4CHsp^3$) أربعة منها مهجنة مجموعات ميثين5 ، $3CH_2sp^3$مضاعفة خارج الحلقة) و
إثنتين مؤكسجة عند
Csp^2 اللاكتونية ، COمنها ذرات كربون رباعية .4يؤكد وجود و$1CH=sp^2$ و δ =81,5 ، δ=75,2
مما يدل على أنه مرتبط δ=40,9 عند Csp^3 إيثيليني و Csp^2يحمل الرابطة المضاعفة خارج الحلقة ،
بأربعة ذرات كربون .
. بالإعتماد Ω=15-20/2 +1=6: عند حساب عدد الروابط الثنائية والحلقات (وحدات عدم التشبع) نجد
:يمكننا تصنيف ما يلي $RMN-^{13}C$ لنتائج طيف على الإزاحة الكيميائية
(كربونيل المجموعة اللاكتونية) رابطة مضاعفة ، الحلقة 1CO (روابط مضاعفة) ، $1CH_2$=
رابطة مضاعفة. إذن لم يبقى لنا إلا وحدتي عدم التشبع ، بما أن ذرات الكربون $1CH=sp^2$اللاكتونية و
وبناءا على ذلك فان الهيكل السيسكوي تربيني يجب أن يتكون من sp^3المتبقية كلها مشبعة أي مهجنة
حلقتين وبالرجوع الى البيبليوغرافيا يمكننا أن نؤكد إلى حد بعيد أن هذا المركب لا يمكن أن يكون إلا
.(eudesmanolide) أو أوديسمانوليدا (guaianolide)قايانوليدا
وجود إشارة مجموعة (5-8) الذي دونت نتائجه في الجدول)26 (الطيف رقم($RMN-^1H$)يبين طيف
المميزة لعائلة الأوديسمانوليدات بالإضافة إلى كربون رباعي السابق δ =0,86ميثيل زاوي عند
.(eudesmanolide) مما يقود إلى أن المركب هو أوديسمانوليدا δ =40,9ذكره عند

إشارتين مميزتين خاصة ببروتونات رابطة مضاعفة خارج الحلقة . وجود $RMN-^1H$يبين طيف
و التي تبين وجود تزاوج أليلي مميز لبروتونات δ =5,40 d, *J*=3 ,0 و δ =6,06 d, *J*=3 ,2 عند
خاصة بلاكتون سيسكوي تربيني هاتين الإشارتين يمكن أن ننسبها إلى CO مترافقة مع $=CH_2$مجموعة
البروتونين H-13 و H-13'.

وبمعرفة H-13 طيف تجربة $Cosy(^1H-^1H)$ (الطيف رقم 27 (الذي دونت نتائجه في الجدول (5-8))
يسمح بتحديد H-7 عند δ =2,49 والذي يقودنا إلى تعيين هو الأخر H-6 عند δ =3,93 على شكل إشارة
ثنائية -ثنائية (dd) *J*=10,8 ، *J*=11,1.

يبين طيف تجربة HSQC (الطيف رقم 28) الذي دونت نتائجه في الجدول (5-7) بين وجود تعالق هذا
البروتون (H-6) وكربون عند δ =81,5 وعليه قيمة هذه الإزاحة مميزة لكربون غلق الحلقة اللاكتونية
وجود بروتون في H-6 . كما يمكن أن نستنتج من تعددية إشارة 6فإن هذه الأخيرة مغلقة في الوضع
ونظرا لقم ثوابت الإزدواج فهذين البروتونين يوجدان في وضع 7 وبروتون في الموقع 5الموقع
محوري بالنسبة ل H-6.

بالرجوع إلى طيف تجربة $Cosy(^1H-^1H)$ وبالإعتماد على H-6 نستطيع تحديد H-5 عند δ =2,35 .كما
أن معرفة H-7 تقودنا إلى تحديد إشارة كل من H-8 عند δ =2,10 و H-8' عند δ =1,65 وهذين
البروتونين يسمحا بتحديد إشارة كل من H-9 عند δ =2,08 و H-9' عند δ =1,30 هذا الأخير يتعالق مع
بروتونات الميثيل الزاوي مما يؤكد هيكل الأوديسمانوليد .

يبين طيف $RMN-^1H$ عند وجود إشارة مجموعة ميثيل عند δ =1,82 و مميزة لميثيل فوق رابطة ثنائية
الذي لا يمكن أن يكون إلا C-15 وعليه الرابطة المضاعة يجب أن تكون بين C-4 و C-3 لأن ذرة
الكربون C-5 هي من النوع Csp^3 وذلك نظرا لقيمة الإزاحة الكيميائية ل H-5 كما أن نفس الطيف
يعطي إشارة بروتون عند δ =5,33 المميزة لبروتون إيثيليني هذا البروتون لا يمكن أن يكون إلا
محمولا من قبل الكربون C-3.

و البروتون الإيثيليني مع بروتونات مجموعة الميثيل H-5 و ما يؤكد ذالك هو وجود تعالق بين كل من
(C-15) في طيف $Cosy(^1H-^1H)$.

وبمعرفة البروتونات السابقة يسمح بتحيد كل ذرات الكربون المرافقة لها خاصة HSQC طيف تجربة
C-5 عند δ =51,1.

طيف $RMN-^1H$ عند δ =3,66 يبين إشارة بروتون عند بالرجوع إلى طيف HMBC (الطيف رقم 29)
نجد أن هذا البروتون يتعالق مع كل من مجموعة الميثيل (5-7) الذي دونت نتائجه في الجدول
الزاوي (C-14)

ونظرا للإزاحة الكيميائية لهذا البروتون H-1 وعليه فإن هذا البروتون لا يمكن أن يكون إلا C-5 و C-1. فإن مجموعة الهيدروكسيل المشار إليها سابقا تكون في الموقع

بالرجوع إلى طيف Cosy(^{1}H-^{1}H) وبالإعتماد على H-1 نستطيع تحديد إشارة كل من H-2 عند δ =2,48 و

H-2’ عند δ =2,05.

وهكذا بالرجوع إلى طيف تجربة HSQC سمحت البروتونات المتعرف عليها بتحديد ذرات الكربون الحاملة لها . أما ذرات الكربون الرباعية المتبقية و هي C-11 و C-4 فقد حددت إعتمادا على طيف تجربة HMBC الذي يبين تعالق بين كل من البروتون H-13 و C-11 من جهة ومن جهة أخرى تعالق بين بروتونات الميثيل C-15 و C-4 .

بناءا على كل المعلومات السابقة يمكننا وضع الصيغة المفصلة المستوية التالية:

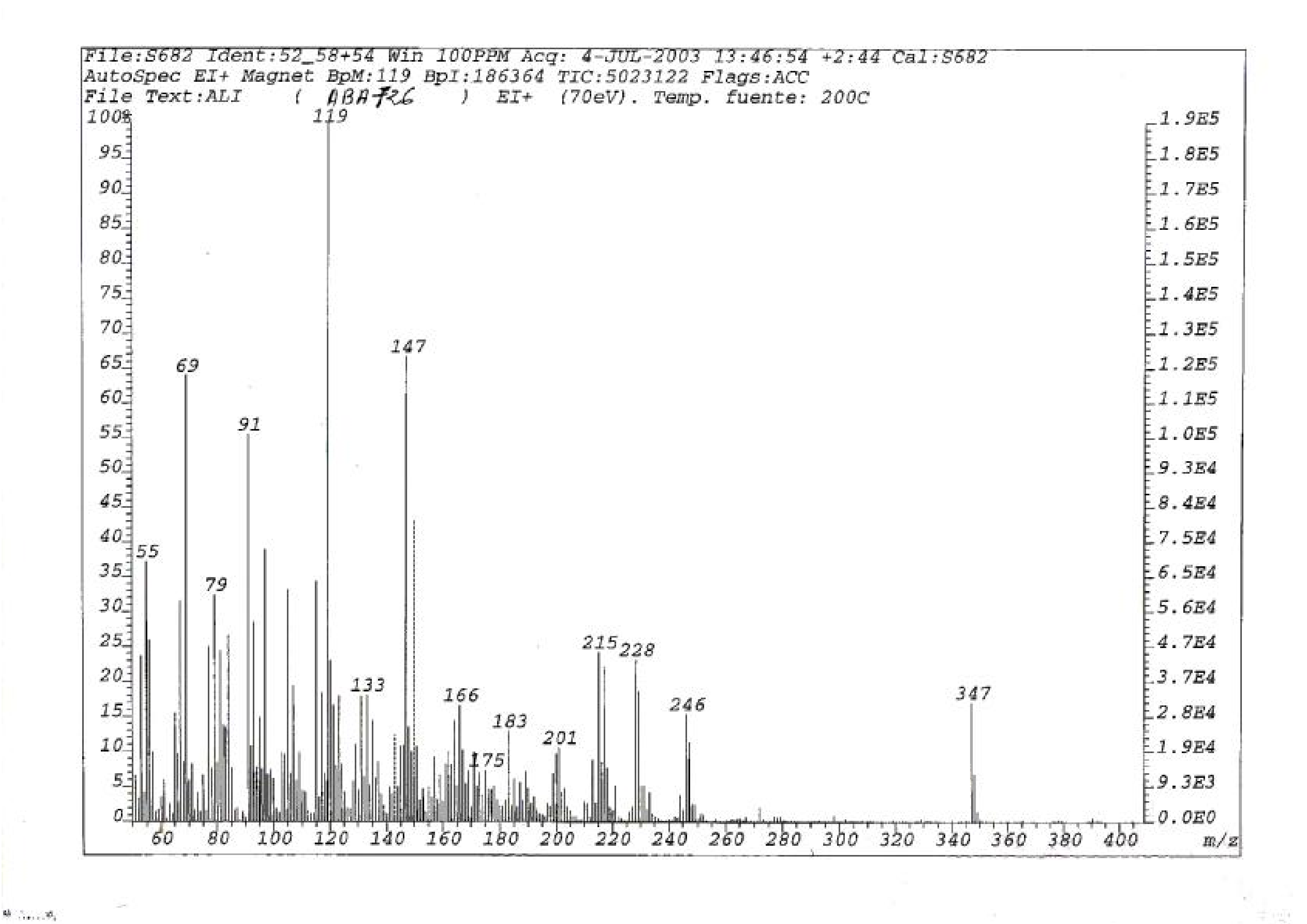
اما الكيمياء الفراغية لهذا المركب فتحدد كما يلي:

يظهر في هذا الجزيئ خمسة مراكز كيرالية هي C-1 ، C-5 ، C-6، C-7 و C-10 تشكيل كل من C-5 ،C-6، C-7 و C-10 قد وضحت سابقا أي أن β–H$_6$ ، α–H$_7$ ، α–H$_5$ و β–CH$_3$. أما تشكيل المركز C-1 فيمكن تحديده من تعددية إشارة H-1 حيث أنها تظهر على شكل ثنائية-ثنائية (dd) بعد تزاوجها مع كل من H$_2\alpha$ و H$_2\beta$ مع العلم أن H$_2\beta$ هو المحوري . حساب ثوابت التزاوج يؤدي إلى القيمتين J=9,8 و J=2,6 هذه الأخيرة مميزة لتزاوج محوري- محوري ومنه فإن H-1 يجب أن يكون في وضع محوري أي أنه ذو إتجاه α وعليه فإن مجموعة الهيدروكسيل (OH) تكون ذات إتجاه β.

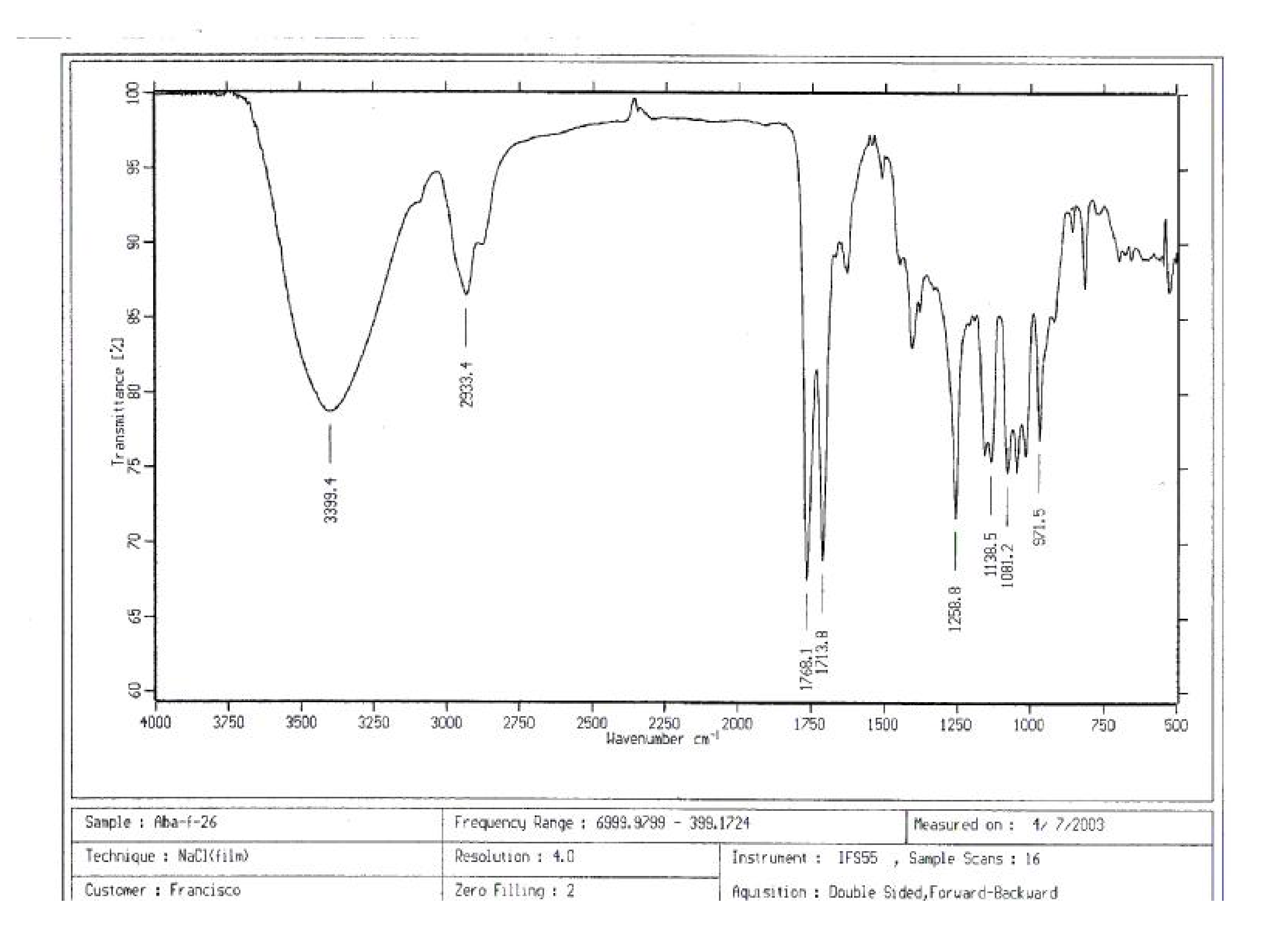
إن مجموع هذه النتائج تقودنا إلى الصيغة الجزيئية المفصلة التالية:

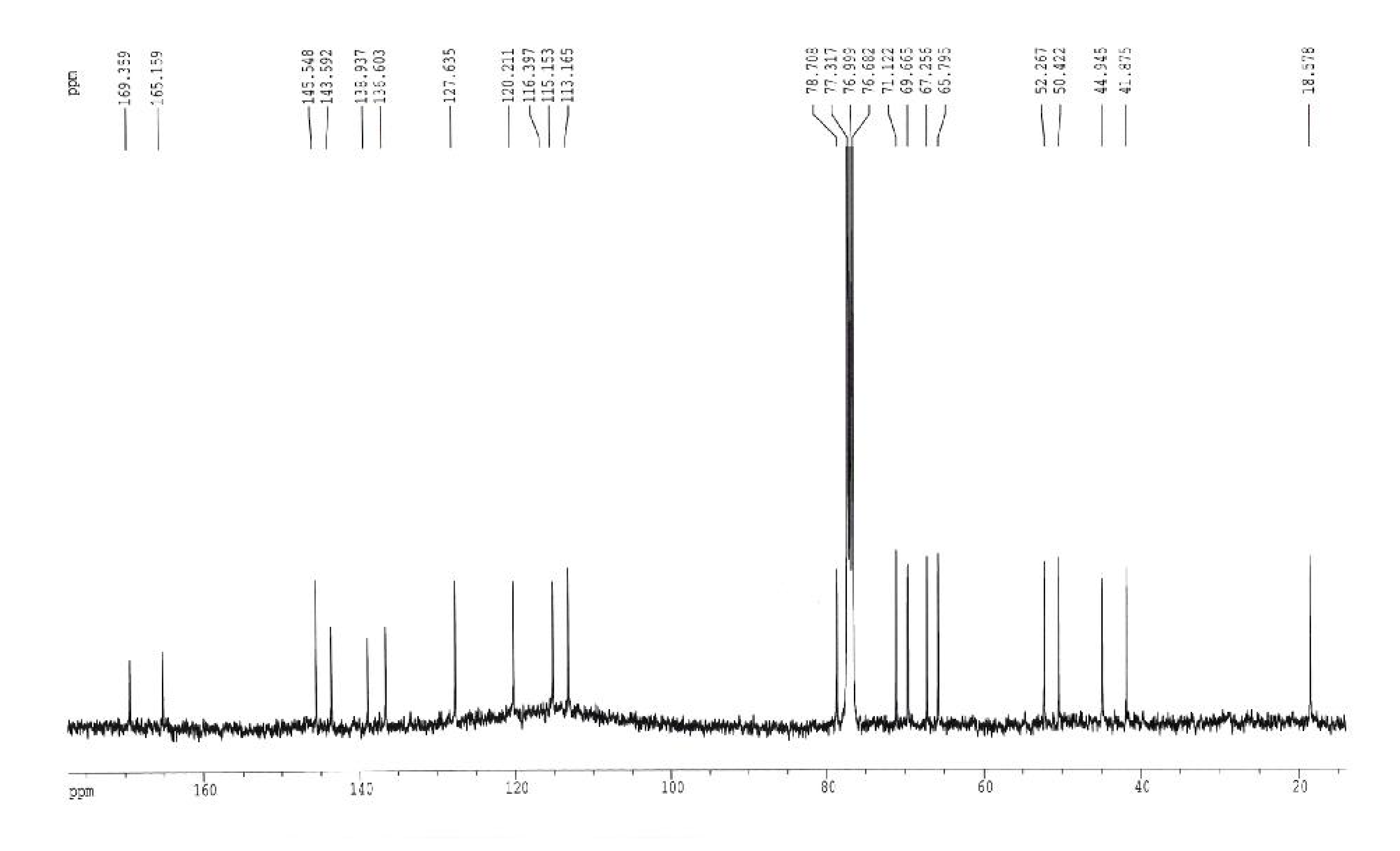
Santamarine

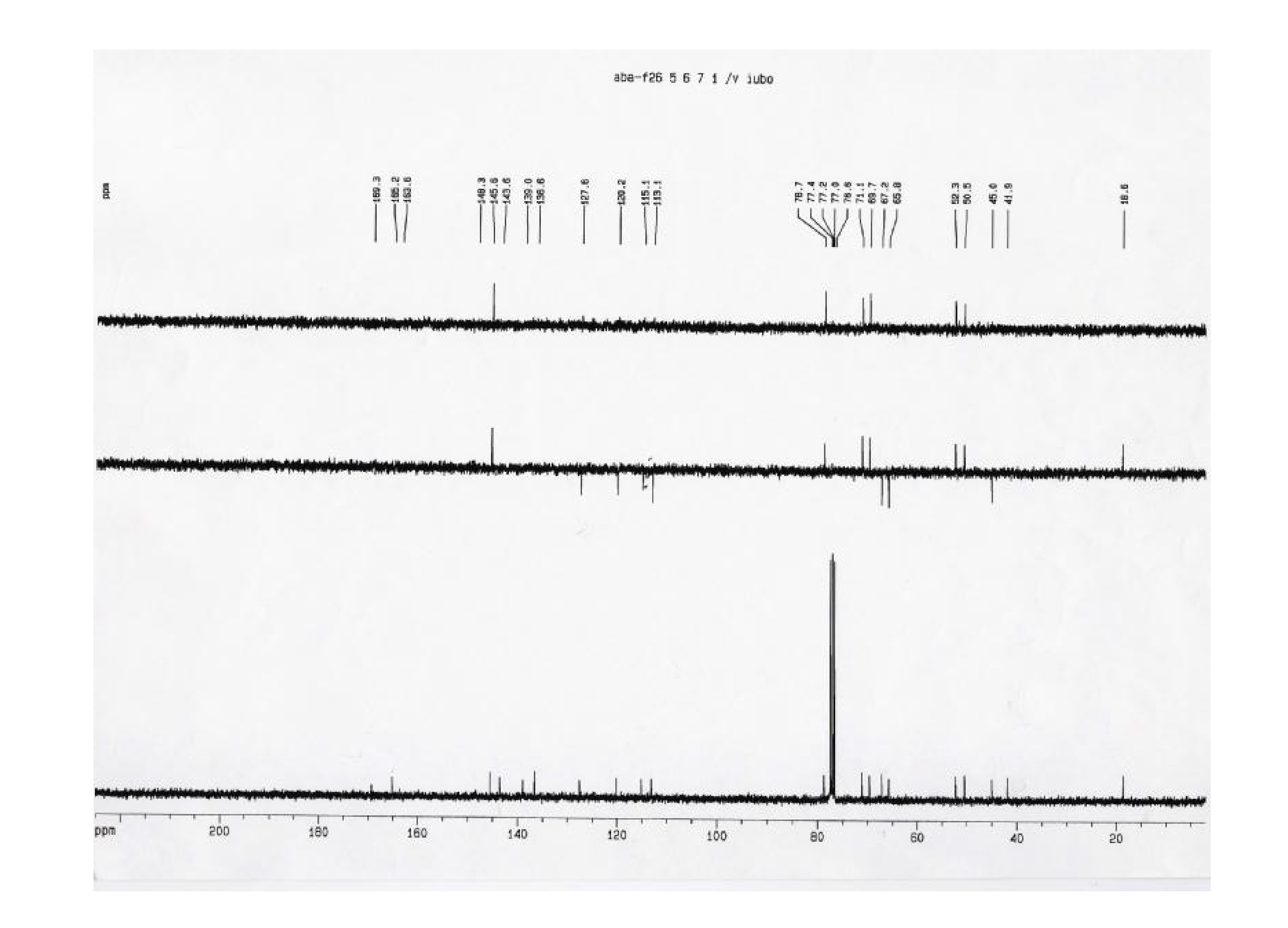
علما أن هذا المركب نادر الوجود عند la tribu des cynarées.



File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA#26) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
55
69
79
91
119
133
147
166
175
183
201
215
228
246
347
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
m/z
1.9E5
1.8E5
1.7E5
1.6E5
1.5E5
1.4E5
1.3E5
1.2E5
1.1E5
1.0E5
9.3E4
8.4E4
7.5E4
6.5E4
5.6E4
4.7E4
3.7E4
2.8E4
1.9E4
9.3E3
0.0E0


Transmittance [%]
100
95
90
85
80
75
70
65
60
3399.4
2933.4
1768.1
1713.8
1258.8
1138.5
1081.2
971.5
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
2250
2000
1750
1500
1250
1000
750
500
Wavenumber cm-1
Sample : Alba-f-26
Frequency Range : 6999.9799 - 399.1724
Measured on : 4/ 7/2003
Technique : NaCl(film)
Resolution : 4.0
Instrument : IFS55 , Sample Scans : 16
Customer : Francisco
Zero Filling : 2
Aquisition : Double Sided,Forward-Backward


aba-f-26
ppm
169.359
165.159
145.548
143.592
138.937
136.603
127.635
120.211
116.397
115.153
113.165
78.708
77.317
76.999
76.682
71.122
69.665
67.256
65.795
52.267
50.422
44.945
41.875
18.578
ppm
160
140
120
100
80
60
40
20


aba-f26 5 6 7 1 /v iubo
169.3
165.2
163.6
148.3
145.6
143.6
139.0
136.6
127.6
120.2
115.1
113.1
78.7
77.4
77.2
77.0
76.6
71.1
69.7
67.2
65.8
52.3
50.5
45.0
41.9
18.6
ppm
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20

aba-f-26

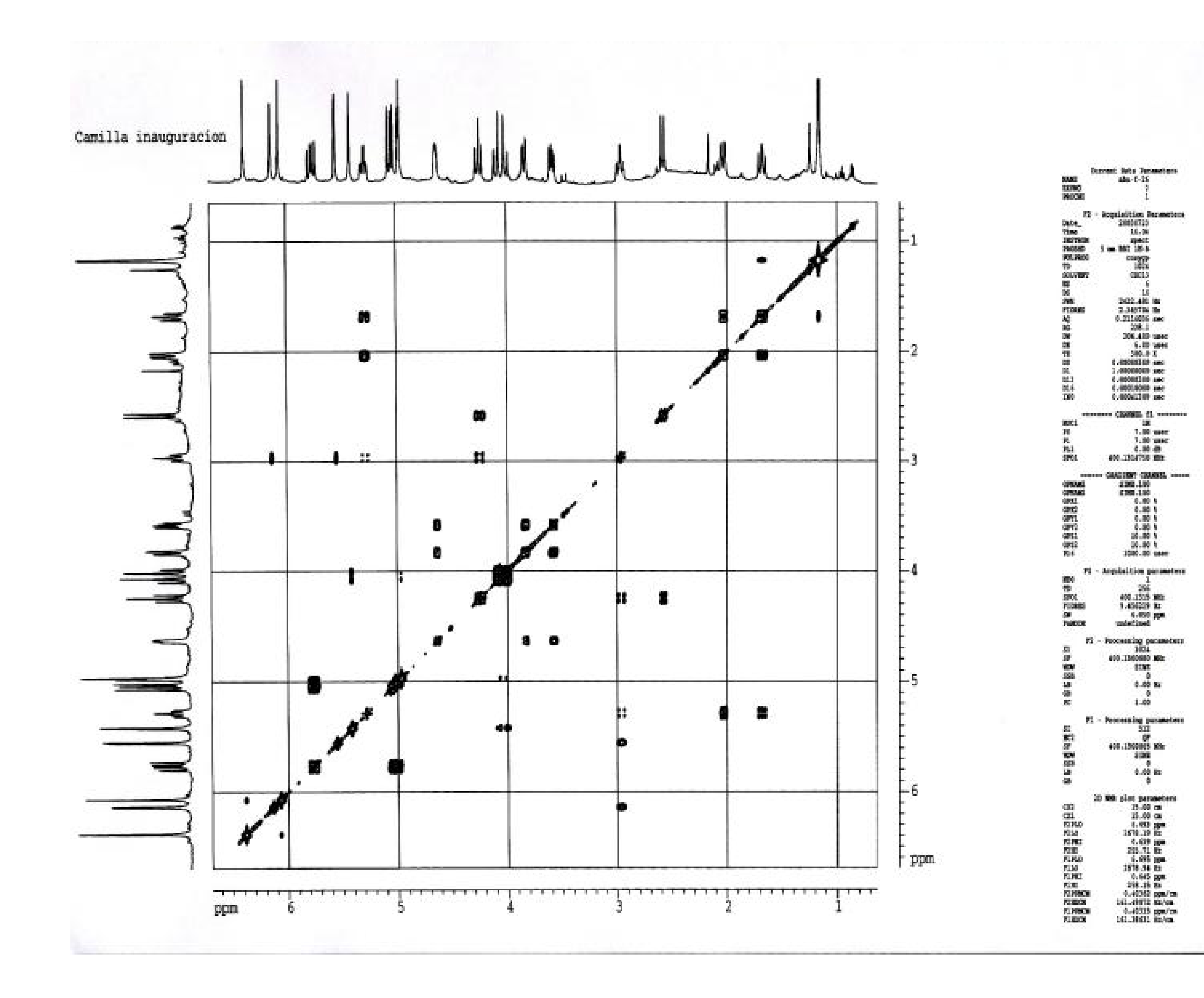
ppm

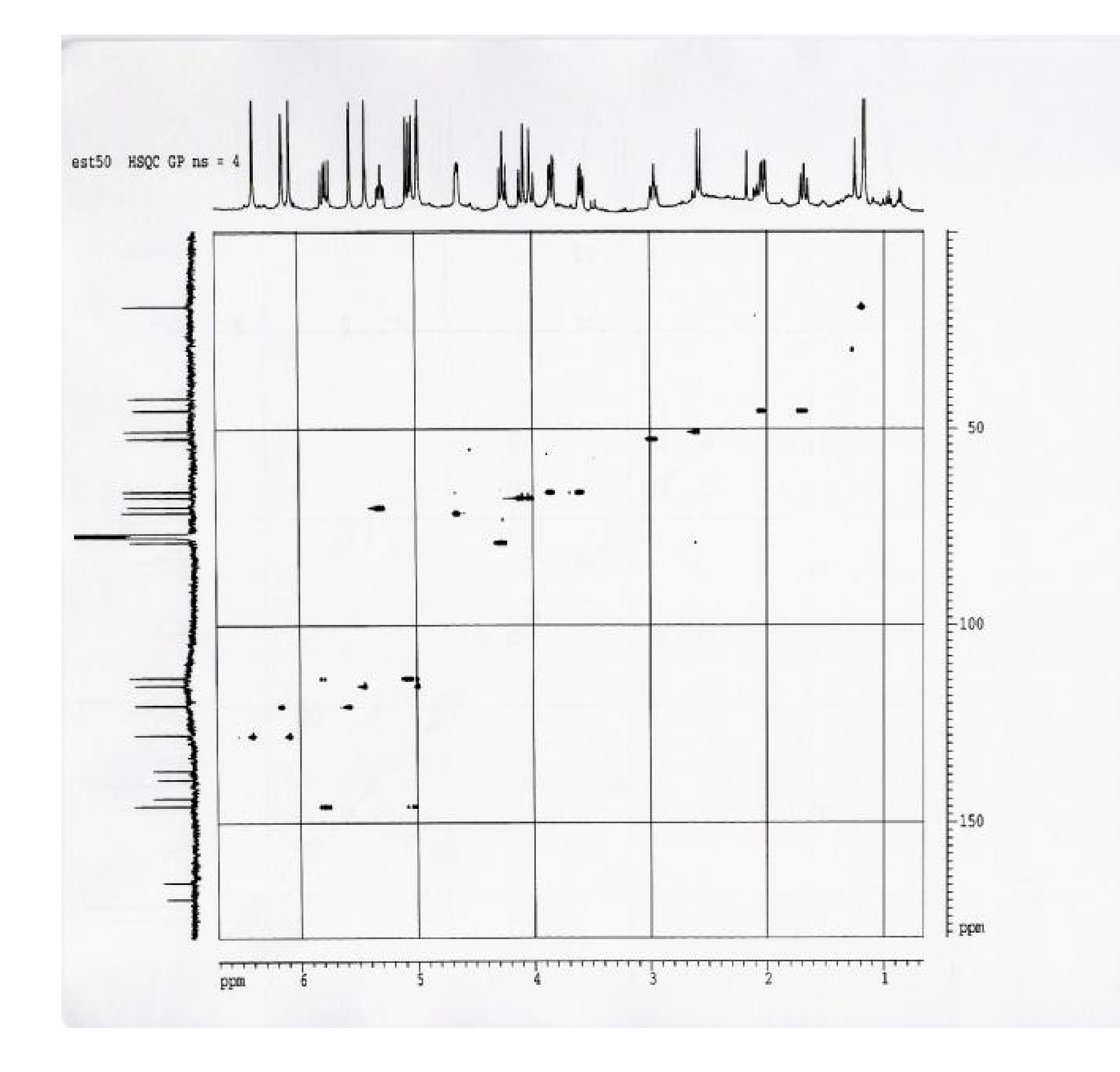
7.26016
6.38078
6.13761
6.13013
6.06413
5.79723
5.77048
5.75378
5.72706
5.55130
5.54414
5.41557
5.31330
5.30303
5.28635
5.27605
5.25943
5.24927
5.06514
5.03843
5.01892
4.97536
4.96416
4.64341
4.63538
4.62727
4.61889
4.27001
4.24145
4.21293
4.09954
4.06526
4.01431
3.98017
3.84546
3.83579
3.81739
3.80886
3.59942
3.59090
3.58238
3.57143
3.56337
3.55442
2.98816
2.98103
2.96792
2.96089
2.95381
2.94081
2.93360
2.92644
2.62952
2.59353
2.56404
2.53471
2.50367
2.48006
2.45776
2.32176
2.17191
2.16583
2.10513
2.09767
2.08749
2.07884
2.07512
2.04993
2.03950
2.01742
2.00717
1.70747
1.67862
1.64812
1.29627
1.27828
1.24916
1.16772
0.95413
0.86652
0.84930

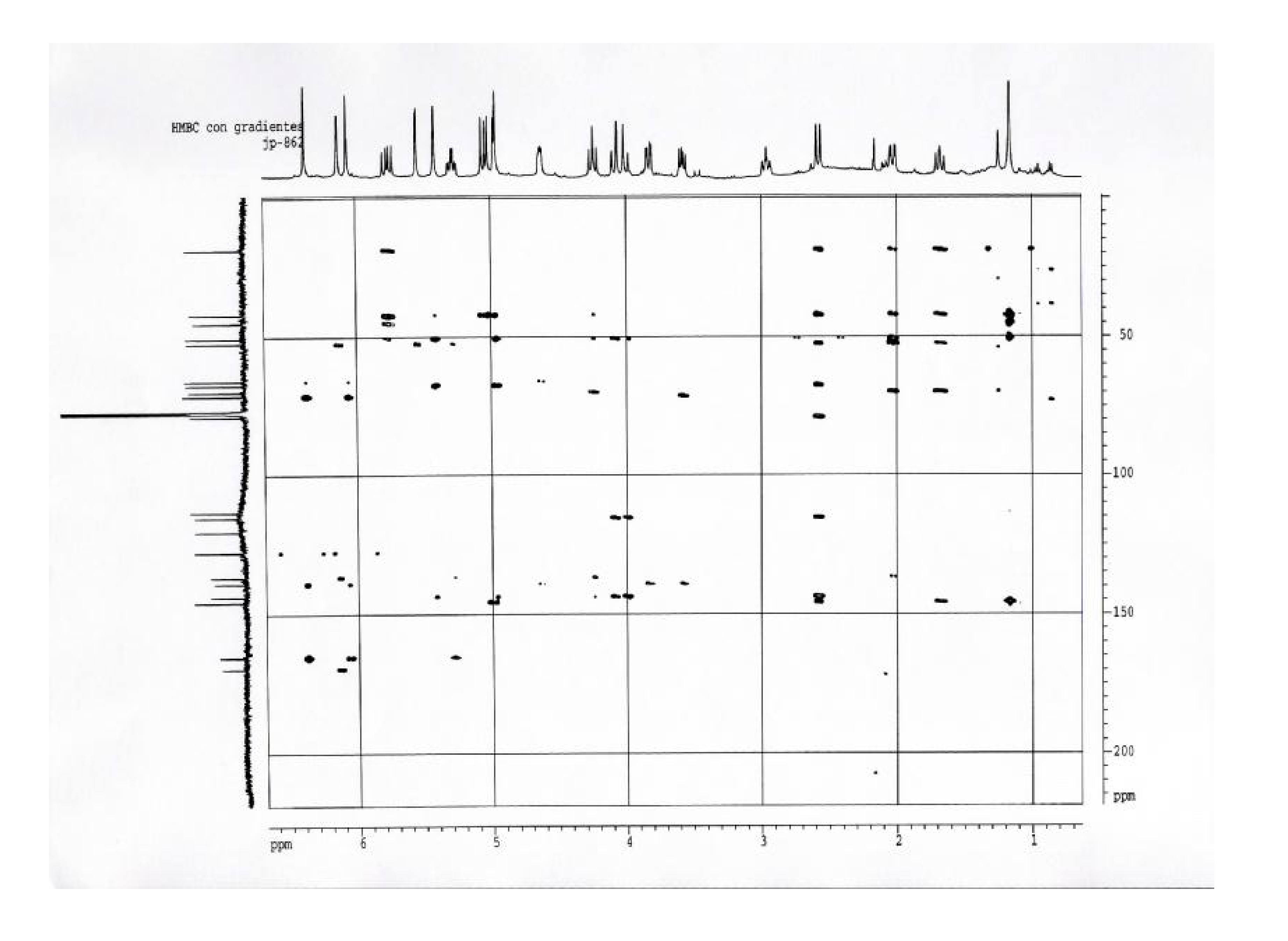
Integral

1.650
3.387
0.151
6.753
3.156
2.973
3.111
2.935
11.051
4.144
3.926
6.310
3.311
0.286
2.408
3.094
20.873
3.280
0.350
14.827
0.857
1.193

ppm
7
6
5
4
3
2
1


Camilla inauguracion
ppm
ppm


est50 HSQC GP ns = 4
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150


HMBC con gradientes
jp-862
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
200

C	$\delta_{[ppm]}$	DEPT and HSQC (400 MHz)	HMBC with H (400 MHz)
1	75,2	CH	9’, 14
2	32,8	CH_2	----
3	121,3	CH	15
4	133,3	C	15
5	51,1	CH	1, 9, 14, 15
6	81,5	CH	----
7	51,0	CH	8’, 9, 13, 13’
8	21,2	CH_2	6, 9’
9	34,2	CH_2	1, 14
10	40,9	C	8, 14
11	139,0	C	13
12	170,8	C	13, 13’
13	116,8	CH_2	----
14	11,0	CH_3	1, 9’
15	23,3	CH_3	2’, 8’

Table(5-7). ^{13}C NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{64}$** (100 MHz, $CDCl_3$).

1H	$\delta_{[ppm]}$	Multiplicity	$J_{[HZ]}$	Coupling proton(s) † proton(s)
1	3,66	dd	2,6; 9,8	2, 2’
2	2,48	m		1, 2’, 3
2’	2,05	m		1, 2, 3
3	5,33	m		2, 2’, 15
5	2,35	m		6
6	3,93	dd	10,8; 11,1	5, 7
7	2,49	m		6, 8, 8’, 13, 13’
8	2,10	m		7, 8’, 9, 9’
8’	1,65	qd	4,2; 9,5	7, 8, 9, 9’
9	2,08	m		8, 8’, 9’
9’	1,30	m		8, 8’, 9
13	6,06	d	3,2	7
13’	5,40	d	3,0	7
14	0,86	s		9’
15	1,82	s		3, 5

Table(5-8). ^{1}H NMR chemical shifts of compound **$ABAF_{64}$** (400 MHz, $CDCl_3$).

V.1..5 تشخيص المركب $ABAF_{41}$:

يبين وجود قمة عند 30)الطيف رقم((SMIEHR)طيف الكتلة بتصادم إلكتروني عالي الأداء الذي يقود إلى الصيغة الجزيئية المجملة ($M^{+\cdot}$) تمثل إشارة الأيون الجزيئي (35,71%)m/z=232,1322 $C_{15}H_{20}O_2$.

، التي تدل ($M^{+\cdot} - CH_3^{\cdot}$) المرافقة للشظية(34,10%)m/z=217,1093 : كما يبين نفس الطيف القمة . (CH_3)على أن المركب يحتوي على مجموعة ميثيل

يؤكد أن المركب يتكون من (5-9)الذي دونت نتائجه في الجدول 31) الطيف رقم(($RMN\text{-}^{13}C$)طيف ذرة كربون .15

يبين (5-9) الذي دونت نتائجه في الجدول 32)الطيف رقم ((DEPT 135 et 90)أطياف تجارب روابطتين (إيثيلنية($2CH_2$) منها (CH_2) مجموعات ميثيلين7، ($1CH_3$) وجود مجموعة ميثيل واحدة من بينها واحدة sp^3 ($3CHsp^3$) مهجنة مجموعات ميثين3 ، $5CH_2sp^3$مضاعفتين خارج الحلقة) و حاملة 2 Csp^2 اللاكتونية ، COمنها ذرات كربون رباعية .4يؤكد وجود ، و δ=80,1مؤكسجة عند مما يدل على أنه مرتبط بذرات كربون δ1=38,6 عند Csp^3لرابطتين مضاعفتين خارج الحلقة ، و فقط .

. بالإعتماد Ω=15-20/2 +1=6 :عند حساب عدد الروابط الثنائية والحلقات (وحدات عدم التشبع) نجد :يمكننا تصنيف ما يلي $RMN\text{-}^{13}C$ لنتائج طيف على الإزاحة الكيميائية

(كربونيل المجموعة اللاكتونية) رابطة مضاعفة ، الحلقة 1CO (روابطتين مضاعفتين) ، =$2CH_2$ اللاكتونية. إذن لم يبقى لنا إلا وحدتي عدم التشبع ، بما أن ذرات الكربون المتبقية كلها مشبعة أي وبناءا على ذلك فإن الهيكل السيسكوي تربيني يجب أن يتكون من حلقتين وبالرجوع إلى sp^3مهجنة البيبليوغرافيا يمكننا أن نؤكد إلى حد بعيد أن هذا المركب لا يمكن أن يكون إلا قايانوليدا (guaianolide) أو أوديسمانوليدا (eudesmanolide).

التي δ 0,84= وجود إشارة مجموعة ميثيل زاوي عند)33 (الطيف رقم($RMN\text{-}^1H$)يبين طيف الذي يمكن δ 38,6=تميز عائلة الأوديسمانوليدات بالإضافة إلى كربون رباعي السالف ذكره عند نسبه إلى

و الحامل لمجموعة الميثيل الزاوي مما يؤكد أن هذا المركب هو أوديسمانوليدا C-10 (eudesmanolide).

الإشارات مميزة وجود مجموعة من(5-10)الذي دونت نتائجه في الجدول $RMN\text{-}^1H$يبين طيف خاصة ببروتونات رابطتين مضاعفتين خارج الحلقة .

و التي تبين وجود تزاوج أليلي مميز لبروتونات δ =5,38 d, J=3 ,1 و δ =6,06 d, J=3 ,0الأولى عند

خاصة بلاكتون سيسكوي تربيني هاتين الإشارتين يمكن أن ننسبهما CO مترافقة مع CH_2= مجموعة

على الترتيب .'H-13 و H-13إلى البروتونين

و بما أن δ =4,79 و δ =4,93أما المجموعة الثانية التي تظهر على شكل إشارتين أحاديتين عند

. مما يعني أن C-4المركب أوديسمانوليدا فإن الرابطة المضاعفة الثانية يجب أن تكون في الموقع

.'H-15 و H-15هذين البروتونين هما

و H-13 وبمعرفة (5-10)) الذي دونت نتائجه في الجدول 34 (الطيف رقم ($Cosy(^1H-^1H)$طيف تجربة

على δ =3,97 عند H-6 هو الأخر إلى تعيين والذي يقودنا δ =2,55 عندH-7 يسمح بتحديد 'H-13

.J=10,9شكل إشارة ثلاثية ،

هذا وجود تعالق بين(5-9) الذي دونت نتائجه في الجدول 35)الطيف رقم (HSQCيبين طيف تجربة

قيمة هذه الإزاحة مميزة لكربون غلق الحلقة اللاكتونية وعليه δ =80,1 وكربون عند (H-6)البروتون

يتزاوج مع بروتونين H-6 تبين أن J=10,9قيم ثوابت التزاوج .6فإن هذه الأخيرة مغلقة في الوضع

وعليه β يكون ذوإتجاه H-6 فإن [160] α ذو إتجاه H-7يكونان في وضع محوري بالنسبة له و بما أن

α هو H-5فإن إتجاه

.كما δ =2,25 عند H-5 نستطيع تحديد H-6 وبالإعتماد على $Cosy(^1H-^1H)$بالرجوع إلى طيف تجربة

وهذين δ =1,48 عند 'H-8 و δ =1,64 عند H-8 تقودنا إلى تحديد إشارة كل من H-7أن معرفة

.δ =1,01 عند 'H-9 و δ =2,32 عند H-9البروتونين يسمحا بتحديد إشارة كل من

من توزيع كل البروتونات المحددة سابقا على ذرات الكربون المرافقة HSQCكما مكن طيف تجربة

.δ =55,0 عند C-5لها وخاصة

وجود تعالق بين (5-9) الذي دونت نتائجه في الجدول 36)الطيف رقم (HMBCيبين طيف تجربة

. بالرجوع C-3 الذي لا يمكن أن يكون إلا δ =35,9 و كربون عند C-5 مع 'H-15 و H-15البروتونين

'H-3 و δ =2,34 عند H-3 يمكننا تحديد إشارة كل من C-3 و بالإعتماد على HSQCإلى طيف تجربة

δ =1,65 عند 'H-2 و δ =2,01 عند H-2وهذين البروتونين يسمحا بتحديد إشارة كل من δ =2,33 عند

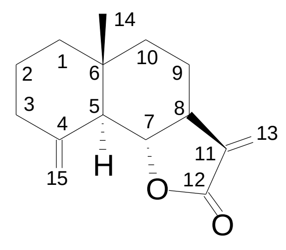
. δ =1,05 عند 'H-1 و δ =1,63 عند H-1 . اللتين تقود بدورهما إلى تحديد إشارة كل من

:إإعتمادا على كل المعلومات السابقة يمكننا وضع الصيغة المفصلة المستوية التالية

اما الكيمياء الفراية لهذا المركب فتحدد كما يلي:

يظهر في هذا الجزيئ أربعة مراكز كيرالية هي C-5 ، C-6، C-7 و C-10 تشكيل كل من C-5 ، C-6 و C-7 قد وضحت سابقا وذالك بالإعتماد على ثوابت التزاوج (الجدول 10-5) أي أن $\beta-H_6$ ، $\alpha-H_5$ ، $\alpha-H_7$. أما بالنسبة ل C-10 فتوضح كما يلي : بما أن H-9ax (H-9α) يتزاوج في طيف Cosy(^{1}H-^{1}H) مع مجموعة الميثيل (CH_3) فهذا يعني أن هذه الأخيرة تكون في وضع محوري بالنسبة ل H-9ax أي تكون في الوضع β.

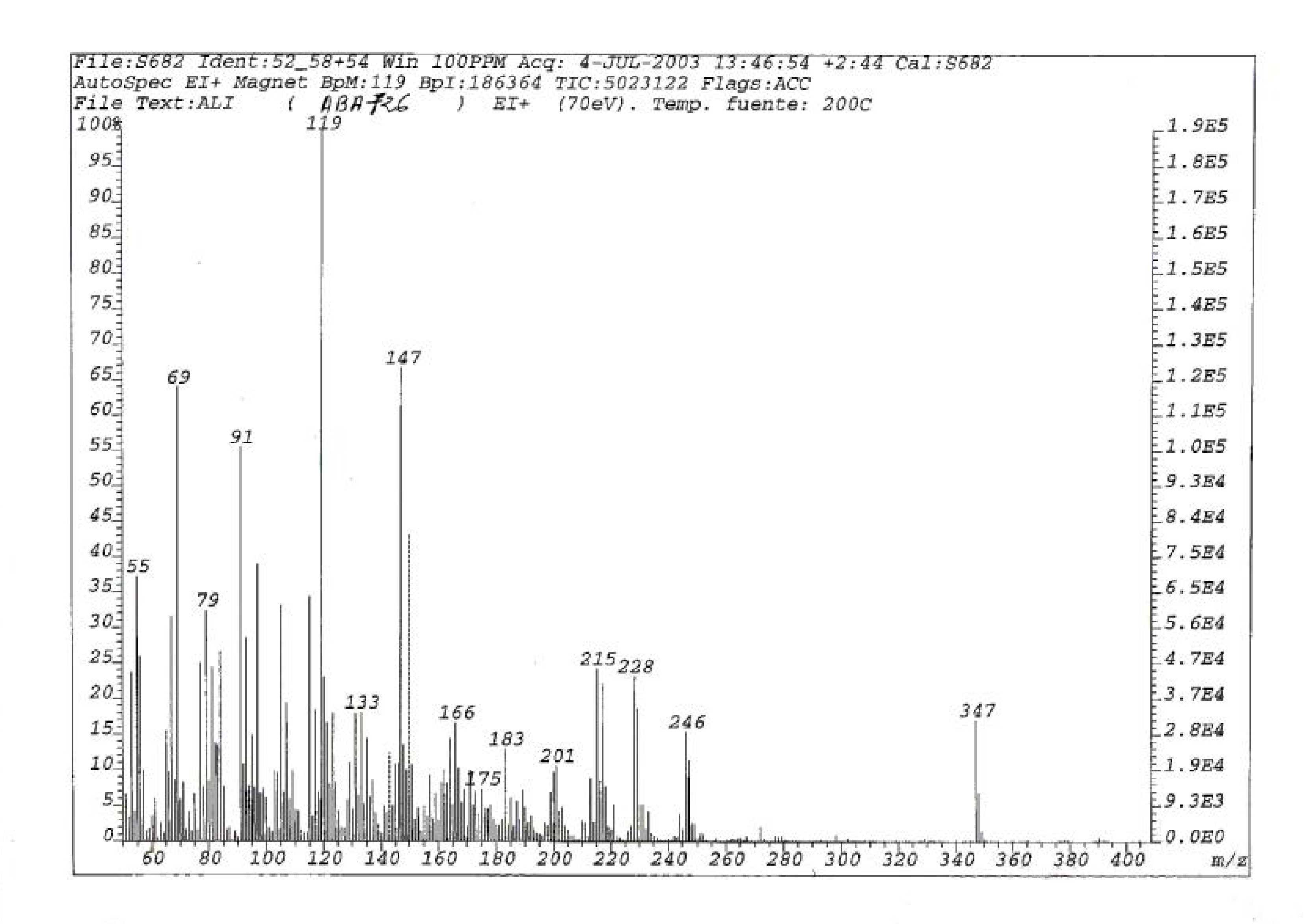
إن مجموع هذه النتائج تقودنا إلى الصيغة الجزيئية المفصلة التالية:

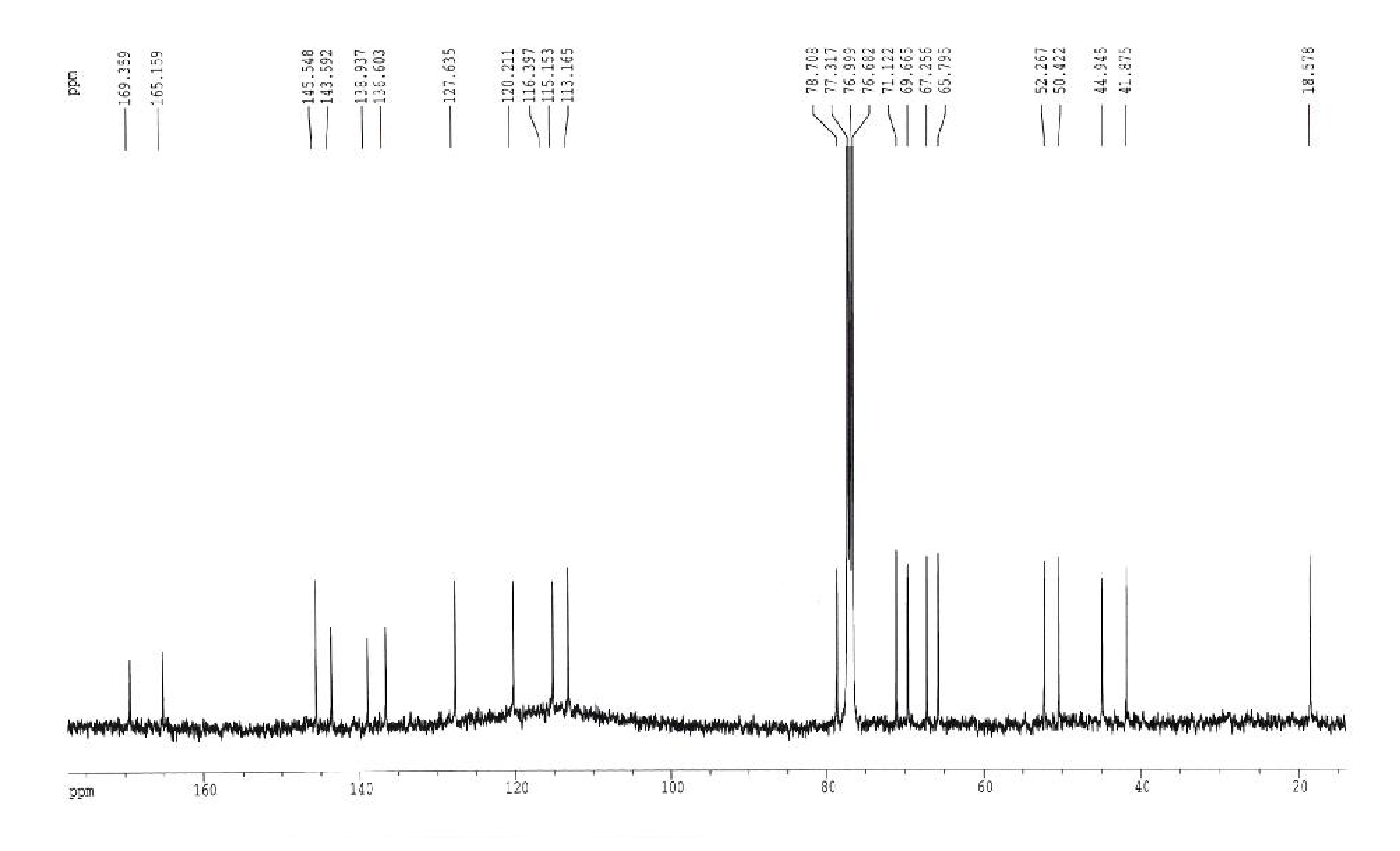


β–cyclocostunolide

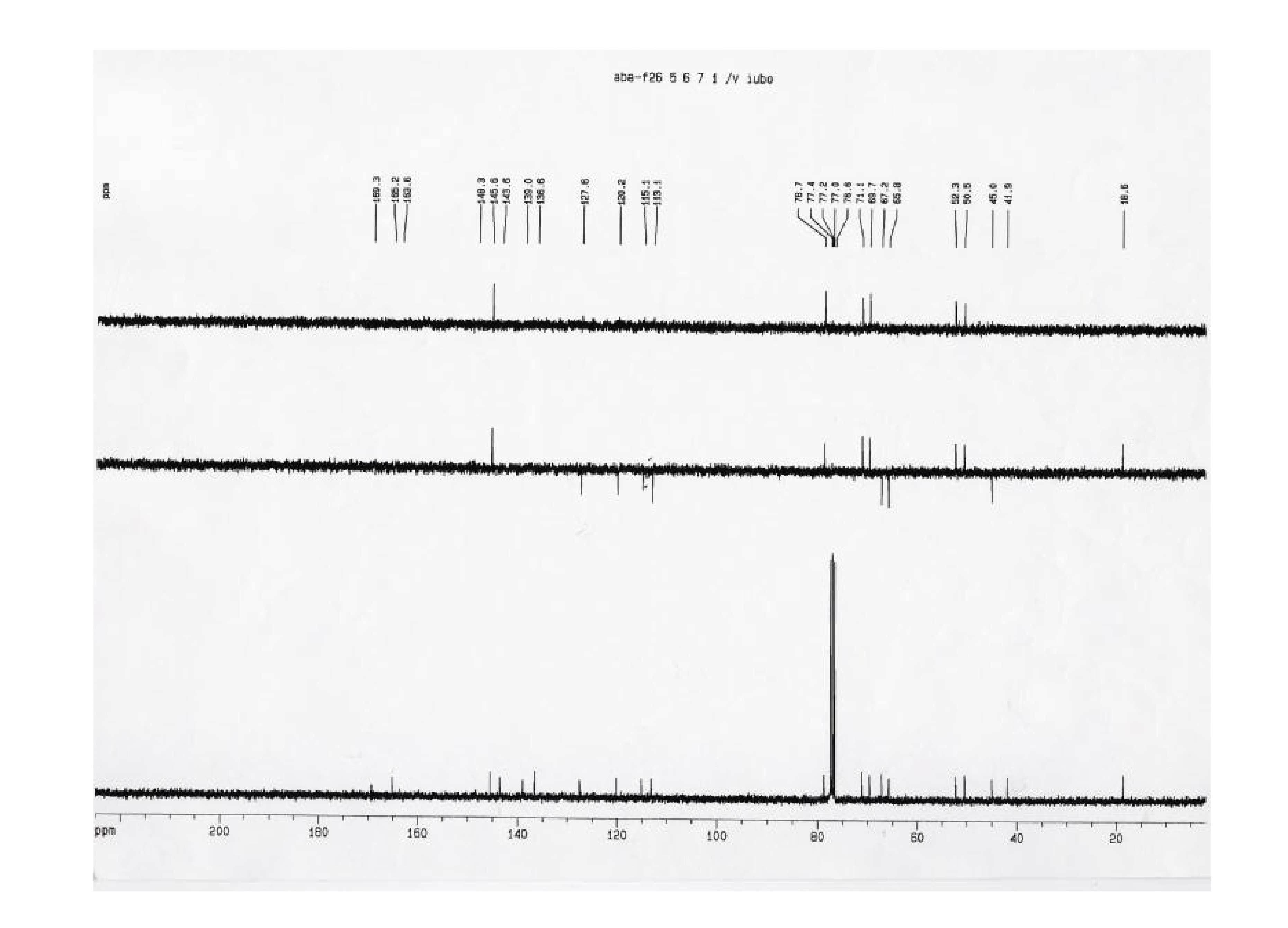
حسب معلوماتنا البيبليوغرافية فإن هذا المركب يفصل لأول مرة من جنس القنطريون (*Centaurea*)

.


File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA#26) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
119
147
69
91
55
79
133
166
183
175
201
215
228
246
347
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
m/z
1.9E5
1.8E5
1.7E5
1.6E5
1.5E5
1.4E5
1.3E5
1.2E5
1.1E5
1.0E5
9.3E4
8.4E4
7.5E4
6.5E4
5.6E4
4.7E4
3.7E4
2.8E4
1.9E4
9.3E3
0.0E0



aba-f-26
ppm
169.359
165.159
145.548
143.592
138.937
136.603
127.635
120.211
116.397
115.153
113.165
78.708
77.317
76.999
76.682
71.122
69.665
67.256
65.795
52.267
50.422
44.945
41.875
18.578
ppm
160
140
120
100
80
60
40
20



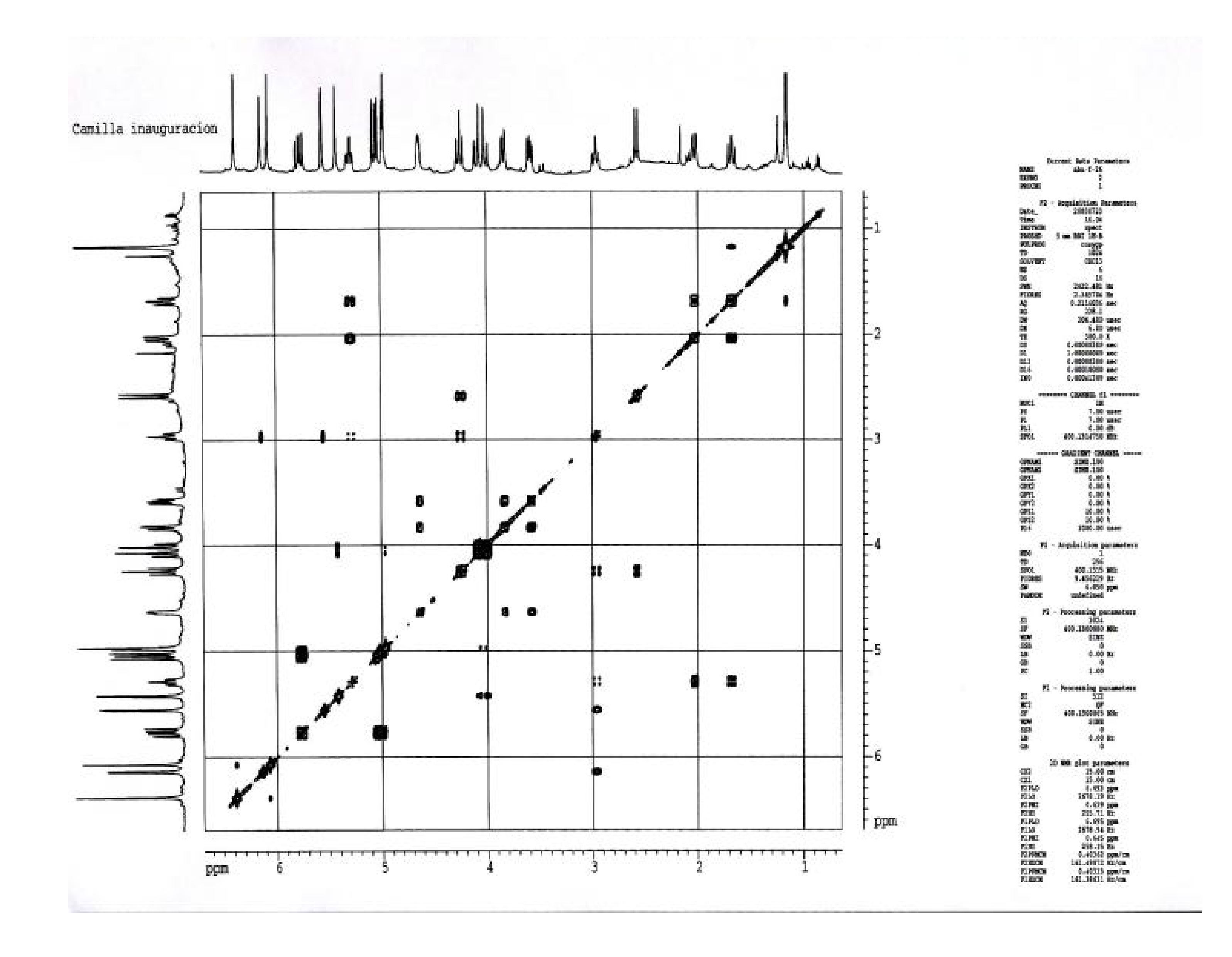
aba-f26 5 6 7 1 /v iubo
169.3
165.2
163.6
148.3
145.6
143.6
139.0
136.6
127.6
120.2
115.1
113.1
78.7
77.4
77.2
77.0
76.6
71.1
69.7
67.2
65.8
52.3
50.5
45.0
41.9
18.6
ppm
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20

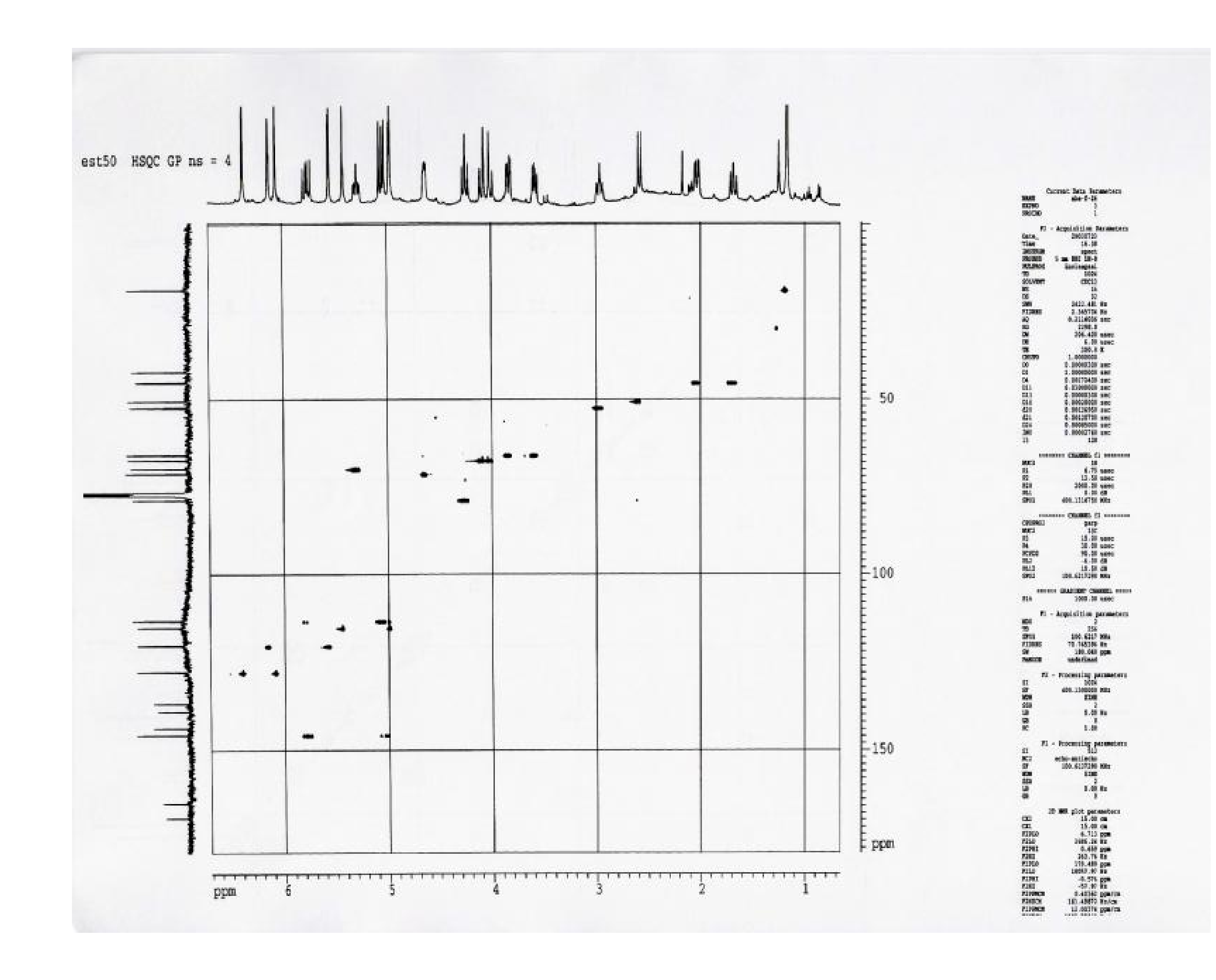
aba-f-26

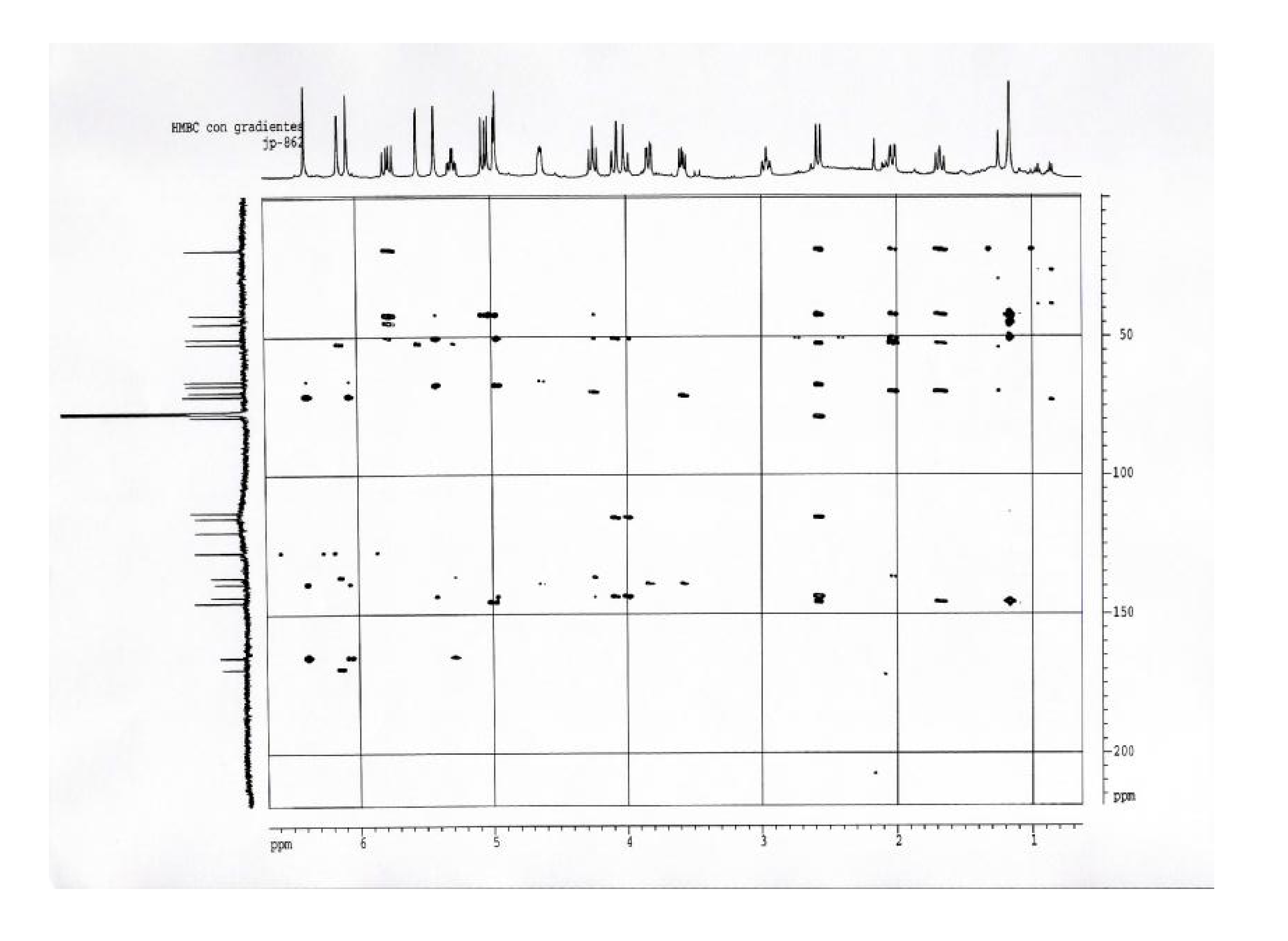
7.26016, 6.38078, 6.13761, 6.13013, 6.06413, 5.79723, 5.77048, 5.75378, 5.72706, 5.55130, 5.54414, 5.41557, 5.31330, 5.30303, 5.28635, 5.27605, 5.25943, 5.24927, 5.06534, 5.03843, 5.01892, 4.97536, 4.96416, 4.64341, 4.63538, 4.62727, 4.61889, 4.27001, 4.24145, 4.21293, 4.09954, 4.06526, 4.01431, 3.98017, 3.84546, 3.83579, 3.81739, 3.80886, 3.59942, 3.59090, 3.58238, 3.57143, 3.56337, 3.55442, 2.98816, 2.98103, 2.96792, 2.96089, 2.95381, 2.94081, 2.93360, 2.92644, 2.62952, 2.59353, 2.56404, 2.53471, 2.50367, 2.48006, 2.45776, 2.32176, 2.17191, 2.16583, 2.10513, 2.09767, 2.08749, 2.07884, 2.07512, 2.04993, 2.03950, 2.01742, 2.00717, 1.70747, 1.67862, 1.64812, 1.29627, 1.27828, 1.24916, 1.16772, 0.95413, 0.86652, 0.84930

Integral: 1.650, 3.387, 0.151, 6.753, 3.156, 2.973, 3.111, 2.935, 11.051, 4.144, 3.926, 6.310, 3.311, 0.286, 2.408, 3.094, 20.873, 3.280, 0.350, 14.827, 0.857, 1.193

ppm 7 6 5 4 3 2 1


Camilla inauguracion
ppm
6
5
4
3
2
1
ppm
1
2
3
4
5
6


est50 HSQC GP ns = 4
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
ppm


HMBC con gradientes
jp-862
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
200
ppm

C	$\delta_{[ppm]}$	DEPT and HSQC (500 MHz)	HMBC with H (500 MHz)
1	41,8	CH2	2’, 3, 9’, 14
2	22,8	CH_2	----
3	35,9	CH2	15, 15’
4	44,4	C	5
5	55,0	CH	1, 1’, 14, 15, 15’
6	80,1	CH	5
7	49,9	CH	13, 13’
8	21,0	CH_2	----
9	39,7	CH_2	1, 5, 14
10	38,6	C	5, 14
11	139,5	C	13, 6
12	170,5	C	13, 13’
13	116,6	CH_2	----
14	18,0	CH_3	1', 9', 5
15	109,1	CH_2	5

Table(5-9). ^{13}C NMR chemical shifts of compound **$ABAF_{41}$** (125 MHz, $CDCl_3$)

1H	$\delta_{[ppm]}$	Multiplicity	$J_{[HZ]}$	Coupling proton(s) † proton(s)
1	1,63	m		2, 2’
1’	1,05	m		2
2	2,01	m		2’, 3
2’	1,65	m		2, 3
3	2,34	m		2, 2’
3’	2,33	m		2, 2’
5	2,25	m		6
6	3,97	t	10,9	5, 7
7	2,55	td	3,3; 11,3	6, 8, 13, 13’
8	1,64	m		7, 9, 9’
8’	1,48	m		----
9	2,32	m		8
9’	1,01	m		8, 8’
13	6,06	d	3,0	7
13’	5,38	d	3,1	7
14	0,84	brs		----
15	4,93	brs		----
15’	4,79	brs		----

Table(5-10). ^{1}H NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{41}$** (500 MHz, $CDCl_3$).

V.1..6 تشخيص المركب $ABAF_{51}$:

طيف الكتلة عالي الأداء بتصادم إلكتروني (SMIEHR) (الطيف رقم 37) يبين وجود قمة عند m/z=232,1179(33,11%) تمثل إشارة الأيون الجزيئي ($M^{+\cdot}$) الذي يقود إلى الصيغة الجزيئية المجملة $C_{15}H_{20}O_2$.

كما يبين نفس الطيف القمة : m/z=217,0948(34,10%) المرافقة للشظية ($M^{+\cdot}-CH_3^{\cdot}$) التي تدل ، على أن المركب يحتوي على مجموعة ميثيل (CH_3) .

طيف (RMN-^{13}C) (الطيف رقم 38) الذي دونت نتائجه في الجدول (5-11) يؤكد أن المركب يتكون من 15. ذرة كربون

أطياف تجارب (DEPT 135 et 90) (الطيف رقم 39) الذي دونت نتائجه في الجدول (5-11) يبين وجود مجموعتي ميثيل ($2CH_3$)، 5 مجموعات ميثيلين (CH_2) منها ($1CH_2$) إيثيليني (رابطة مضاعفة إحداهما مؤكسجة sp^3 منها إثنتين مهجنة ($4CH$) مجموعات ميثين 4 ، $4CH_2sp^3$ خارج الحلقة) و 4 ذرات كربون رباعية يؤكد وجود ($2CHsp^2$) و أي =2CH أما المتبقيتين فهما من النوع عند δ=81,9 عند CO إحداها حاملة لرابطة مضاعفة خارج الحلقة والرابعة هي مجموعة sp^2. ثلاثة منها مهجنة يمكن نسبها إلى مجموعة δ=171,3 CO γ - لاكتون α ,β غير مشبعة مما يعني أن الرابطة المضاعفة خارج الحلقة مجاورة لهذا الكربونيل ومنه فإن الرابطة المضاعفة خارج الحلقة موجودة بين ذرتي الكربون C-11 و C-13 وهذا مؤكد بالرجوع إلى طيف (RMN-^1H الطيف رقم 40) الذي دونت نتائجه في الجدول (5-12) حيث توجود إشارتين مميزتين خاصة ببروتونات رابطة مضاعفة خارج الحلقة . =6,25 d, J=3 ,5 δ و =5,51 d, J=3 ,1 δ و التي تبين وجود تزاوج أليلي مميز عند ببروتونات مجموعة =CH_2 مترافقة مع CO هاتين الإشارتين ، خاصة بلاكتون سيسكوي تربيني ينسبان إلى البروتونين H-13 و H-13'.

أما مجموعة CH عند δ=81,9 والذي يمكن أن يمكن من الأن نسبها إلى كربون غلق الحلقة اللاكتونية C-11 هي sp^2 ، كما يستنتج أن إحدى ذرات الكربون الرباعية المهجنة C-8 أو C-6 يكون .

بالإعتماد على حساب عدد الروابط الثنائية والحلقات (وحدات عدم التشبع) نجد : Ω=15-20/2 +1=6 .

يمكننا تصنيف ما يلي لنتائج طيف RMN-^{13}C على الإزاحة الكيميائية:

(كربونيل المجموعة اللاكتونية) رابطة مضاعفة ، الحلقة 1CO (روابطة مضاعفة) ، =$1CH_2$ رابطتين مضاعفتين . إذن لم يبقى لنا إلا وحدة واحدة عدم التشبع ، بما ($2Csp^2+2CHsp^2$)اللاكتونية ، أن ذرات الكربون المتبقية كلها مشبعة أي مهجنة sp^3 وبناءا على ذلك فإن الهيكل السيسكوي تربيني يجب أن يتكون من حلقة واحدة وبالرجوع إلى البيبليوغرافيا فيما يخص المركبات الطبيعية المفصولة

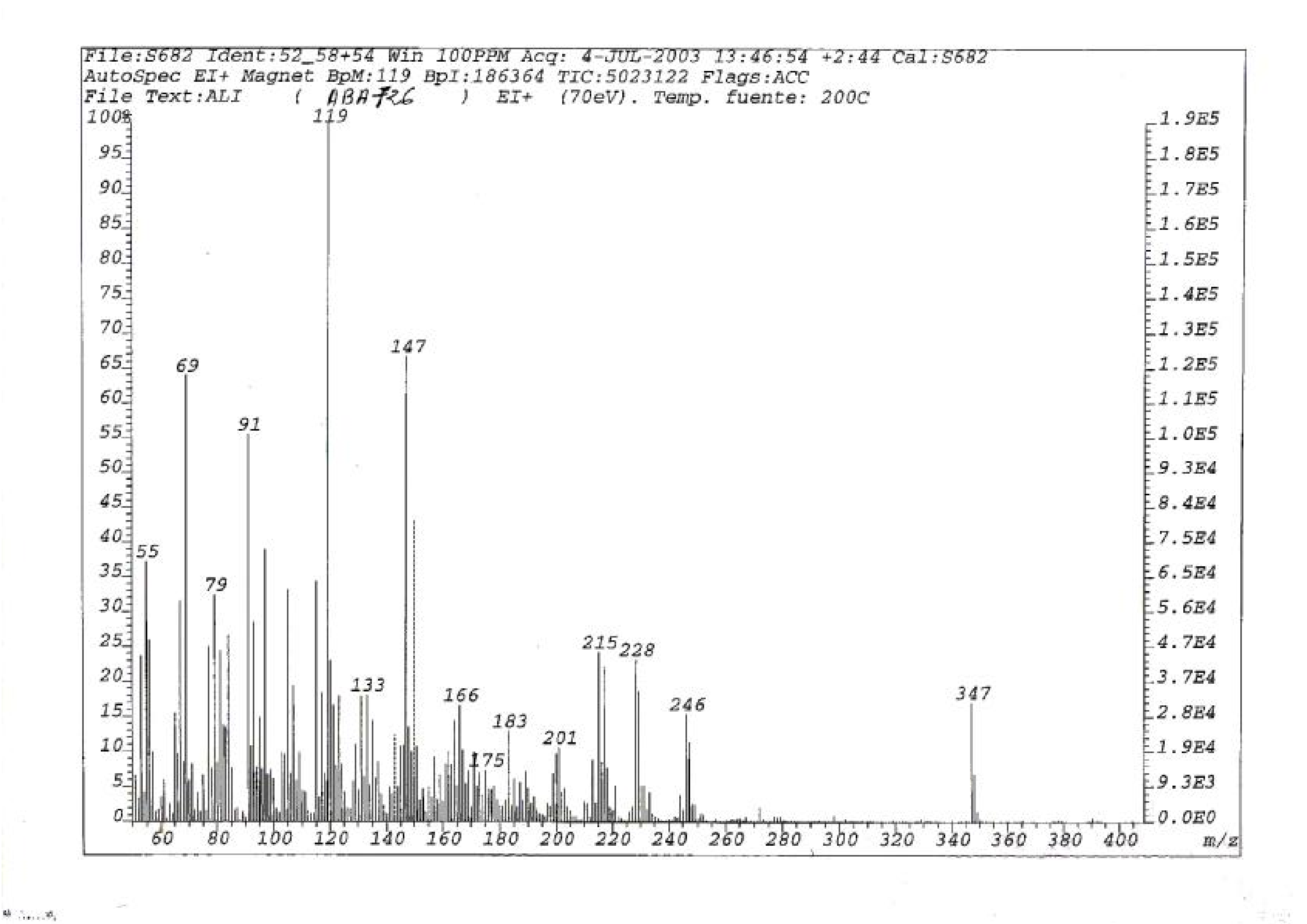
نجد أن هذا المركب يمكن أن يكون جيرماكرانوليدا (*Centaurea*)من جنس القنطريون
(germacranolide).

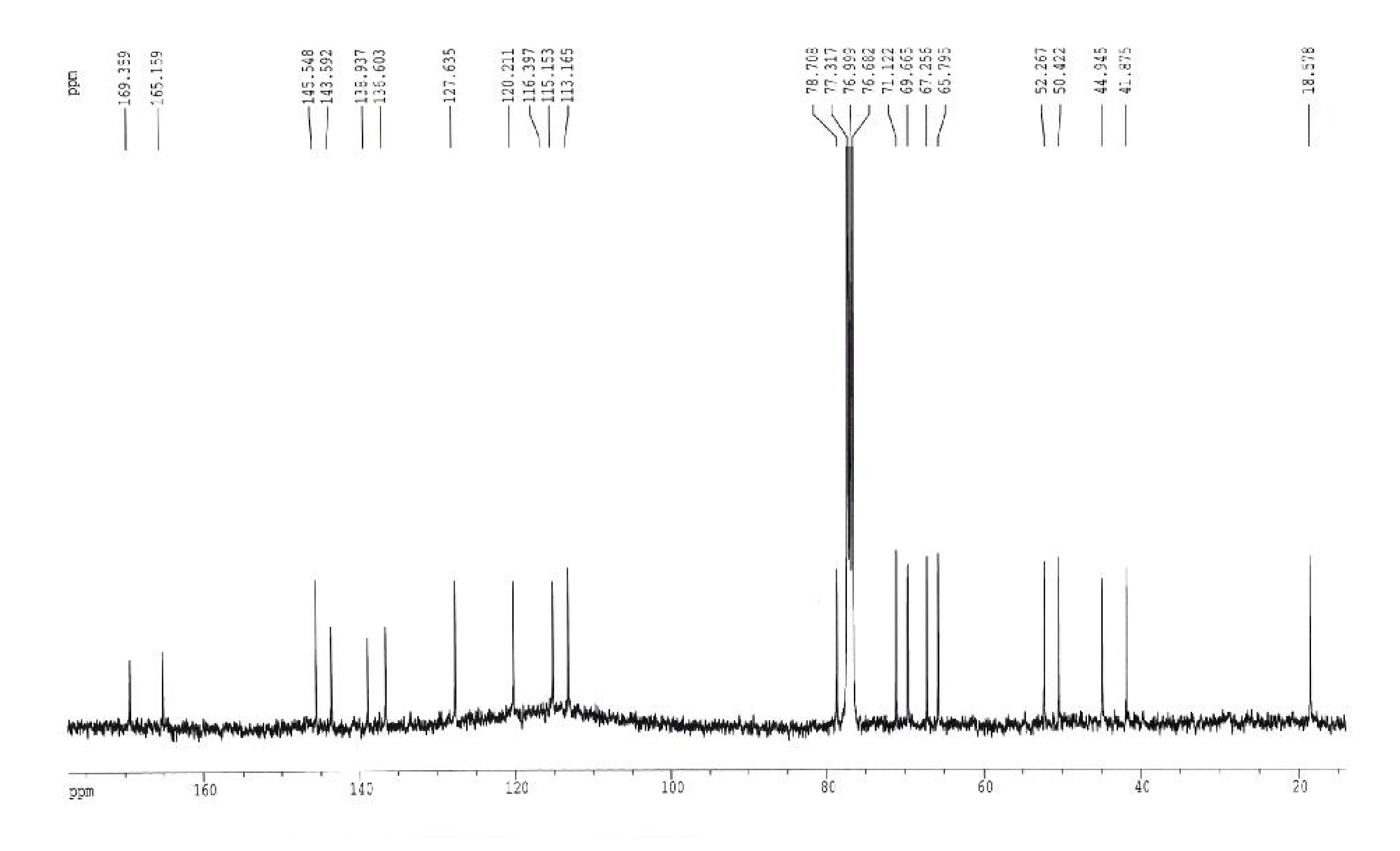
δ=4,56 , *J*=9,0وما يدعم هذه الفرضية هو وجود إشارة بروتون واحد على شكل إشارة ثلاثية عند
. كما يبين نفس الطيف وجود C-6 المميز للجيرماكرانوليدات المغلقة في الموقع $RMN\text{-}^{1}H$في طيف
قيمتي هاتين الإزاحتين تدل δ =1,69 و δ =1,45إشارتين خاصة بمجموعتي ميثيل السابقة الذكر عند
CHعلى أنهما موجودتين فوق رابطتين ثنائيتين ومن جهة أخرى يبين نفس الطيف أن المجموعتين
الإيثيليتين لا تتزاوج مع بعضهما (إختلاف ثوابت الإقتران) مما يدل على أنهما غير موجودتين فوق
نظرا لوجوده على شكل إشارة ثنائية H-5نفس الرابطة المضاعفة ومنه يجب أن يكون أحدهما هو
H-1أما الأخر فلابد أن يكون H-6 حيث أن قيمة ثابت التزاوج هذه تدل على أنه مجاور ل *J*=9,0
C_4-C_5نظرا للإصطناع الحيوي للجرماكرانوليدات المعرفة بوجود رابطتين ثنائيتين بين كل من C_1- و
(CH_3)موجود فوق رابطة ثنائية حاملة لمجموعة ميثيل H-1 وH-5 ، مما سبق يتضح أن كل من C_{10}
C-14 و C-15.مع العلم مجموعتي الميثيل لا يمكن أن تكونا إلا
مجموعة النتائج السابقة تقود إلى الصيغة التالية:

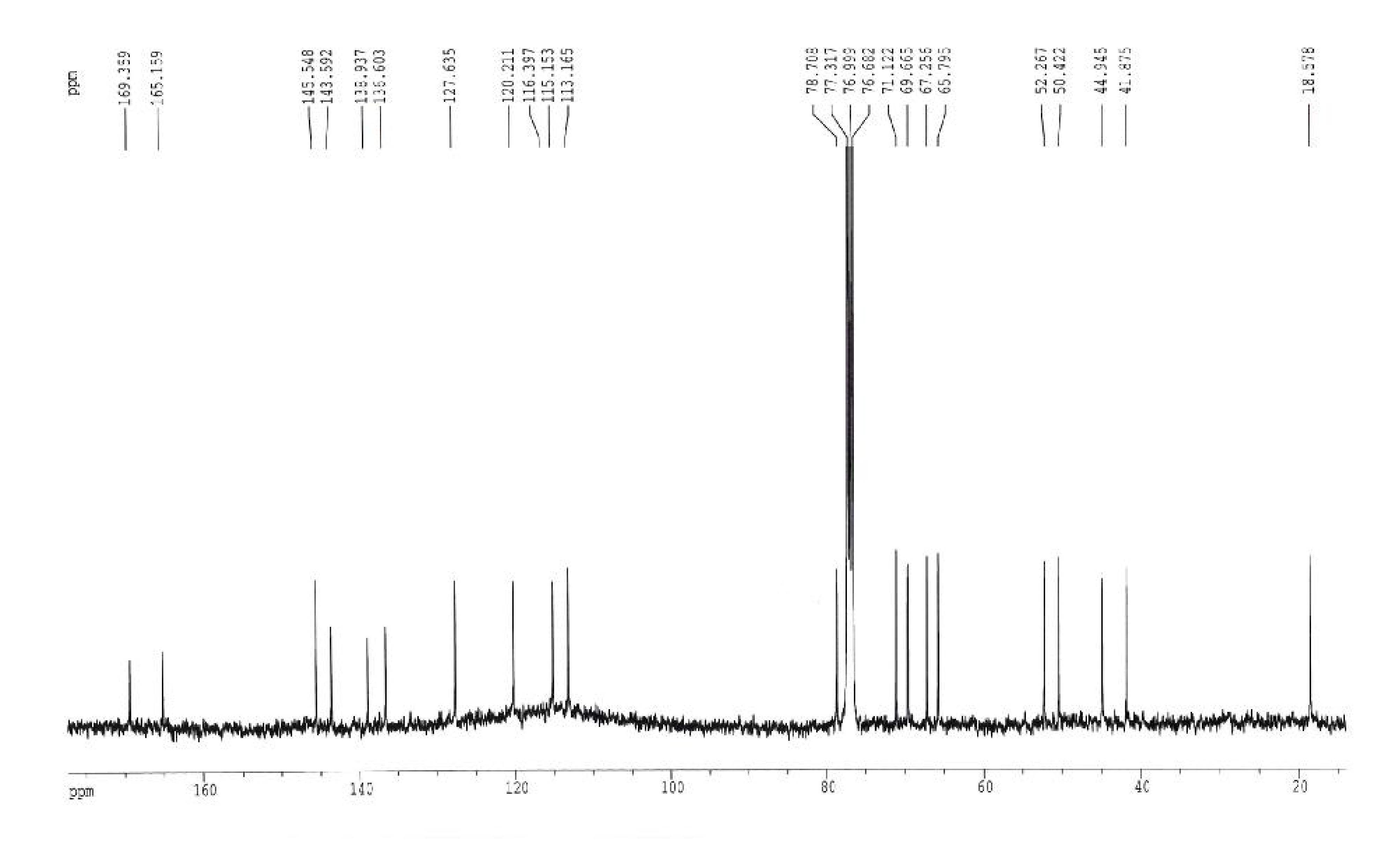
Costunolide

التي تدل على أنه *J*=9,0 حيث H-7 و H-6 يستنتج من قيم ثوابت إقتران C-7 و C-6إن تشكيل كل من
β. يكون ذو إتجاه H-6 فإن α يجب أن يكون ذو إتجاه H-7إقتران محوري- محوري . بما أن
وعليه فإن هذا المركب هو Costunolide أو 6βH,7αH–germacra-1(10),4(5),11(13)triene-6-12olide

حسب معلوماتنا البيبليوغرافية فإن هذا المركب يفصل لأول مرة من جنس القنطريون (*Centaurea*)
.


File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA#26) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1.9E5
1.8E5
1.7E5
1.6E5
1.5E5
1.4E5
1.3E5
1.2E5
1.1E5
1.0E5
9.3E4
8.4E4
7.5E4
6.5E4
5.6E4
4.7E4
3.7E4
2.8E4
1.9E4
9.3E3
0.0E0
55
69
79
91
119
133
147
166
175
183
201
215
228
246
347
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
m/z


aba-f-26
ppm
169.359
165.159
145.548
143.592
138.937
136.603
127.635
120.211
116.397
115.153
113.165
78.708
77.317
76.999
76.682
71.122
69.665
67.256
65.795
52.267
50.422
44.945
41.875
18.578
ppm
160
140
120
100
80
60
40
20


aba-f-26
ppm
169.359
165.159
145.548
143.592
138.937
136.603
127.635
120.211
116.397
115.153
113.165
78.708
77.317
76.999
76.682
71.122
69.665
67.256
65.795
52.267
50.422
44.945
41.875
18.578
ppm
160
140
120
100
80
60
40
20

aba-f-26

7.26016

6.38078
6.13761
6.13013
6.06413
5.79723
5.77048
5.75378
5.72706
5.55130
5.54414
5.41557
5.31330
5.30303
5.28535
5.27605
5.25943
5.24927
5.06514
5.03843
5.01892
4.97536
4.96416
4.64341
4.63538
4.62727
4.61889
4.27001
4.24145
4.21293
4.09954
4.06526
4.01431
3.96017
3.84546
3.83679
3.81739
3.80886
3.59943
3.59090
3.58238
3.57143
3.56337
3.55482
2.98816
2.98103
2.96792
2.96089
2.95381
2.94081
2.93360
2.92644
2.62962
2.59355
2.56404
2.53471
2.50367
2.48006
2.45776
2.32176
2.17191
2.16583
2.10513
2.09767
2.08749
2.07884
2.07512
2.04993
2.03950
2.01742
2.00717
1.70747
1.67862
1.64813
1.29627
1.27828
1.24916
1.16772
0.95413
0.86652
0.84930

ppm

Integral: 1.650, 3.387, 0.751, 6.753, 3.156, 2.973, 3.111, 2.935, 11.051, 4.144, 3.926, 6.310, 3.311, 0.286, 2.608, 3.094, 20.873, 3.280, 0.350, 14.827, 0.857, 0.193

7 6 5 4 3 2 1 ppm

C	$\delta_{[ppm]}$	DEPT (300 MHz)
1	127,3	CH
2	28,0	CH_2
3	39,4	CH
4	141,4	C
5	127,0	CH
6	81,9	CH
7	50,4	CH
8	26,2	CH_2
9	41,0	CH_2
10	136,9	C
11	140,1	C
12	171,3	C
13	119,6	CH_2
14	16,1	CH_3
15	17,3	CH_3

Table(5-11). ^{13}C NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{51}$**(75 MHz, $CDCl_3$).

1H proton(s)	$\delta_{[ppm]}$	Multiplicity	$J_{[HZ]}$
1	4,85	m	
2	1,90 - 2,40	m	
2’	1,90 - 2,40	m	
3	1,90 - 2,40	m	
3’	1,90 - 2,40	m	
5	4,75	m	
6	4,55	dd	8,7;9,7
7	1,90 – 2,40	m	
8	1,50 – 1,80	m	
8’	1,50 – 1,80	m	
9	1,90 – 2,40	m	
9’	1,90 – 2,40	m	
13	6,26	d	3,4
13’	5,52	d	3,1
14	1,45	s	
15	1,69	s	

Table(5-12). ^{1}H NMR chemical shifts of compound **$ABAF_{51}$** (300MHz, $CDCl_3$).

V..2 *Centaurea maroccana* :

أن هذه النبتة لم تجرى عليها أي دراسة *Centaurea maroccana*بينت الدراسة البيبليوغرافية لنبات فيتوكيميائية مما دفعنا إلى دراستها حيث فصلنا منها خمسة مركبات هي :
. $ABAF_{142}$, $ABAF_{141}$,$ABAF_{26}$, $ABAF_{28}$ و $ABAF_{222}$

V.2..1 تشخيص المركب : $ABAF_{28}$

) و الذي 41 كغاز متفاعل (الطيف رقم NH_3 بإستعمال (SMIC)تسجيل طيف الكتلة بتأين كيميائي الموافق $M^{+\cdot}$=378 .مما يؤدي إلى الأيون الجزيئي MH^+=379 و $(M+NH_4)^+$=396 أعطى الأيونين $C_{20}H_{26}O_7$للصيغة الجزيئية المجملة

الناتجة *m /z* الذي يعطي قيم 42)الطيف رقم((SMIEHR)طيف الكتلة بتصادم إلكتروني عالي الأداء عن الشظايا التالية:

الناتجة عن فقدان الجذر ($M^{+\cdot} - {}^{\cdot}C_5H_7O_4$) المرافقة للشظية *m/z*=247,1336(24,51%) :القمتان فقدان الجزيئ الناتجة عن($M^{+\cdot} - C_5H_8O_4$) المرافقة للشظية *m/z*=246,1269(23,73%) ، ${}^{\cdot}C_5H_7O_4$ الذي هو عبارة عن حمض كربوكسيلي ، تدلان على أن الهيكل السيسكوي تربيني مستبدل $C_5H_8O_4$ بسلسلة جانبية صيغتها المجملة هي $C_5H_7O_4$.

تدل على أن السلسلة الجانبية تملك ($M^{+\cdot} - {}^{\cdot}CH_2OH$)المرافقة للشظية *m/z*=347,1591(13,94%) :القمة مجموعة هيدروكسيل(OH).

، ($M^{+\cdot} - {}^{\cdot}C_5H_7O_4 - H_2O$) المرافقة للشظية *m/z*=228,1171(32,18%) :القمتان
، تؤكد وجود مجموعة هيدروكسيل ($M^{+\cdot} - C_5H_8O_4 - H_2O$) المرافقة للشظية *m/z*=229,1235(22,57%) فوق الهيكل السيسكوي تربيني .(OH)

) في الميثانول يعطي قمة أعظمية عند 43) (الطيف رقمUVطيف الأشعة فوق البنفسجية (غير مشبعة β, α لاكتون - γ)، قيمة هذا الإمتصاص تقود إلى وجود λ_{max} = 227 nm نانومتر (227 . [159, 158]

تميز $^{-1}$ سم1759) عصابة إمتصاص عند 44) (الطيف رقم IRالأشعة تحت الحمراء (يظهر طيف كما [163] تدل على وجود أستر غير مشبع $^{-1}$ سم1705وعصابة عند [161-162] الوظيفة اللاكتونية راجعة لوظيفة كحولية .$^{-1}$ سم3348يبين نفس الطيف عصابة عند

يبين أن المركب يتكون من (5-13)الذي دونت نتائجه في الجدول 45) الطيف رقم(($RMN-^{13}C$)طيف ذرة كربون (الصيغة الجزيئية المجملة) فيحتمل أن 20 وبما أن المركب يتكون من ذرة كربون .18 حيث تم التاكد من ذلك ($CHCl_3$+MeOH)تكون الذرتين المتبقيتين مختفية تحت إشارتي المذيب .(5-13)الذي دونت نتائجه في الجدول 46) الطيف رقم((HSQCبواسطة طيف تجربة

يبين (5-13) الذي دونت نتائجه في الجدول 47)الطيف رقم (DEPT 135 et 90)أطياف تجارب
و$5CH_2sp^3$ إيثيلينية($2CH_2$) منها (CH_2) مجموعات ميثيلين7، ($1CH_3$) وجود مجموعة ميثيل واحدة
إيثيلينية و 2CH منها (6CH) مجموعات ميثين6 ، δ=65,7 و δ=60,7إثنتين منها مؤكسجتين عند
عند $CHsp^3$ و واحدة δ=70,8وδ=73,1 ، δ=77,0ثلاثة منها مؤكسجة عندsp^3 أربعة مهجنة
CO و واحدة هي مجموعة sp^2 ذرات كربون رباعية . أربعة منها مهجنة 6يؤكد وجود وδ=53,0
عند CO غير مشبع والأخرى هي مجموعة α ,βخاصة بمجموعة أسترمترافق δ=165,0 عند
CO يمكن نسبها إلى مجموعة δ=170,4
غير مشبعة .α ,β لاكتون - γ
. بالإعتماد Ω=20-26/2 +1=8 :عند حساب عدد الروابط الثنائية والحلقات (وحدات عدم التشبع) نجد
:يمكننا تصنيف ما يلي RMN-^{13}C لنتائج طيف على الإزاحة الكيميائية
الخاصة بالمجموعة الأسترية (رابطة 1CO (كربونيل المجموعة اللاكتونية) رابطة مضاعفة 1CO،
وحدات 5 رابطتين مضاعفتين ، إلى هنا نكون قد حددنا (=$2C=+2CH_2$)مضاعفة) الحلقة اللاكتونية ،
عدم التشبع .
مما Cosy(^1H-^1H) وذلك حسب طيف δ=4,94وδ=4,76 إيثيلينية غير متزاوجة عند 2CHوجود
رباعية إيثيلينية يقود بالضرورة إلى رابطتين مضاعفتين 2Cيفسر أنهما غير متجاورتين بالإضافة إلى
إذن لم يبقى لنا إلا وحدة واحدة عدم التشبع ، بما أن وحدات عدم التشبع .7ويصبح المجموع بذالك
وبناءا على ذلك فإن الهيكل السيسكوي تربيني يجب sp^3ذرات الكربون المتبقية كلها مشبعة أي مهجنة
أن يتكون من حلقة واحدة وبالرجوع إلى البيبليوغرافيا فيما يخص المركبات الطبيعية المفصولة من
نجد أن هذا المركب يمكن أن يكون جيرماكرانوليدا (*Centaurea*)جنس القنطريون
(germacranolide).
وجود إشارتين (5-14) الذي دونت نتائجه في الجدول 48) الطيف رقم(RMN-^1H يبين طيف
=6,24 d, *J*=3 ,4 δ و =5,72 d, *J*=2,8مميزتين خاصة ببروتونات رابطة مضاعفة خارج الحلقة . عند
خاصة بلاكتون CO مترافقة مع =CH_2 و التي تبين وجود تزاوج أليلي مميز لبروتونات مجموعة δ
على النرتيب .’H-13 و H-13سيسكوي تربيني ،هاتين الإشارتين ينسبان إلى البروتونين
و بمعرفة(5-14) الذي دونت نتائجه في الجدول 49)الطيف رقم (Cosy(^1H-^1H)بالرجوع إلى طيف
Cosy(^1H-^1H) يتعالق في طيف (H-7) هذا البروتون δ=3,05 عند H-7 يمكننا تحديد ’H-13 و H-13
قيمة هاتين الإزاحتين تدل على أنهما محمولتين من قبل ذرتي δ=5,18وδ=5,12 مع بروتونين عند
، كما أن أحدهما يتعالق مع بروتون أخرعند H-8 و H-6كربون مؤكسجتين ولا يمكن أن يكونا إلا
قيمة هذه الإزاحة الكيميائية تدل على أنه لا يمكن أن *J*=9,0الذي يظهرعلى شكل إشارة ثنائية δ=4,76

حيث يظهر هذا الأخير على شكل δ=5,18 عند H-6 و δ=5,12 عند H-8 ومنه نحدد H-5 يكون إلا إشارة ثلاثية J=9,0

يبين طيف تجربة HSQC وجود تعالق بين H-6 و الكربون عند δ=77,0 المميزة لكربون غلق الحلقة اللاكتونية مما يقود إلى غلقها في الموقع C-6. بالرجوع إلى طيف Cosy(^{1}H-^{1}H) وبالإعتماد على H-8 يمكننا تحديد إشارة كل من H-9 عند δ=2,52 و H-9' عند δ=2,52.

نلاحظ في نفس الطيف أن البروتونين H-9 و H-9' لا يتعالقان إلا مع بعضهما ومع H-8 مما يدل على أن C-10 لاتحمل أي بروتون أي أنه كربون رباعي لكن المعلومات السابقة (طيف RMN-^{13}C) تبين أن كل ذرات الكربون الرباعية هي من النوع sp^2 وعليه فإن C-10 رباعية وهي مجاورة لمجموعة إيثيلينية هذا ما يقود إلى أن CH إيثيلينية H-1 وهكذا نكون قد حددنا H-1 هو البروتون إيثيليني عند δ=4,94 ويتعالق مع بروتونات مجموعة ميثيل (CH_3) مما يعني أن C-14 يجب أن تكون على شكل ميثيل (CH_3).

الذين يقودا إلى تحديد كل H-2 عند δ=2,19 و H-2' عند δ=1,96 يؤدي بدوره إلى تعيين كل من H-1 من H-3 عند δ=2,57 و H-3' عند δ=1,93 مما يعني أن ذرتي الكربون C-2 و C-3. غير مستبدلتين لأن الهيكل السيسكوي تربيني يحتوي (CH_2OH) يجب أن تكون من الشكل C-15 وهذا ما يقود إلى أن على مجموعة هيدروكسيل (OH) إلى هنا لم يبقى لنا سوى تحديد المستبدل المحمول من قبل C-8.

تبعا لمعطيات أطياف الكتلة ، الأشعة تحت الحمراء و RMN-^{13}C يحوي هذا المستبدل ذو الصيغة الجزيئية المجملة $C_5H_7O_4$ على وظيفة أسترمترافق مع رابطة مضاعفة التي لا يمكن أن تكون إلا المجموعة الإيثيلينية المتبقية ويحوي كذالك على المجموعتين (CHOH) و (CH_2OH) مشكلتين بذالك النظام AMX في طيف RMN-^{1}H الذي يظهر واضحا عند δ=4,51 ب J=6,4 ; J=3,4 (إشارة ثنائية –ثنائية) ، عند δ=3,49 ب J=11,2 ; J=6,4 (إشارة ثنائية –ثنائية) ، عند δ=3,77 ب J=11,2 ; J=3,4 (إشارة ثنائية –ثنائية) ، توافق H-19 ، H-20 و H-20' على الترتيب.

بالإعتماد على طيف تجربة HSQC ومعرفتنا لجميع البروتونات سمح بتحديد كل ذرات الكربون الحاملة لها حيث دونت هذه النتائج في الجدول (5-13).

جملة هذه المعطيات تقود إلى المستبدل:

18 20 19 O 16 C 17 OH O OH

وهكذا تكون الصيغة الجزيئية المفصلة للمركب $ABAF_{28}$ هي :

cnicine

تؤكد هذه (5-13) الذي دونت نتائجه في الجدول 50)الطيف رقم (HMBCنتائج تجارب طيف الصيغة .

مما يعني أن J=9,0 ، H-6 محددة بواسطة الإشارة الثلاثية ل C-7 و C-6 ، C-5الكيمياء الفراغية عند

يكون H-6 فإن α في الوضع H-7 يكونان في وضع محوري بالنسبة له و لما كان H-5 و H-7كل من

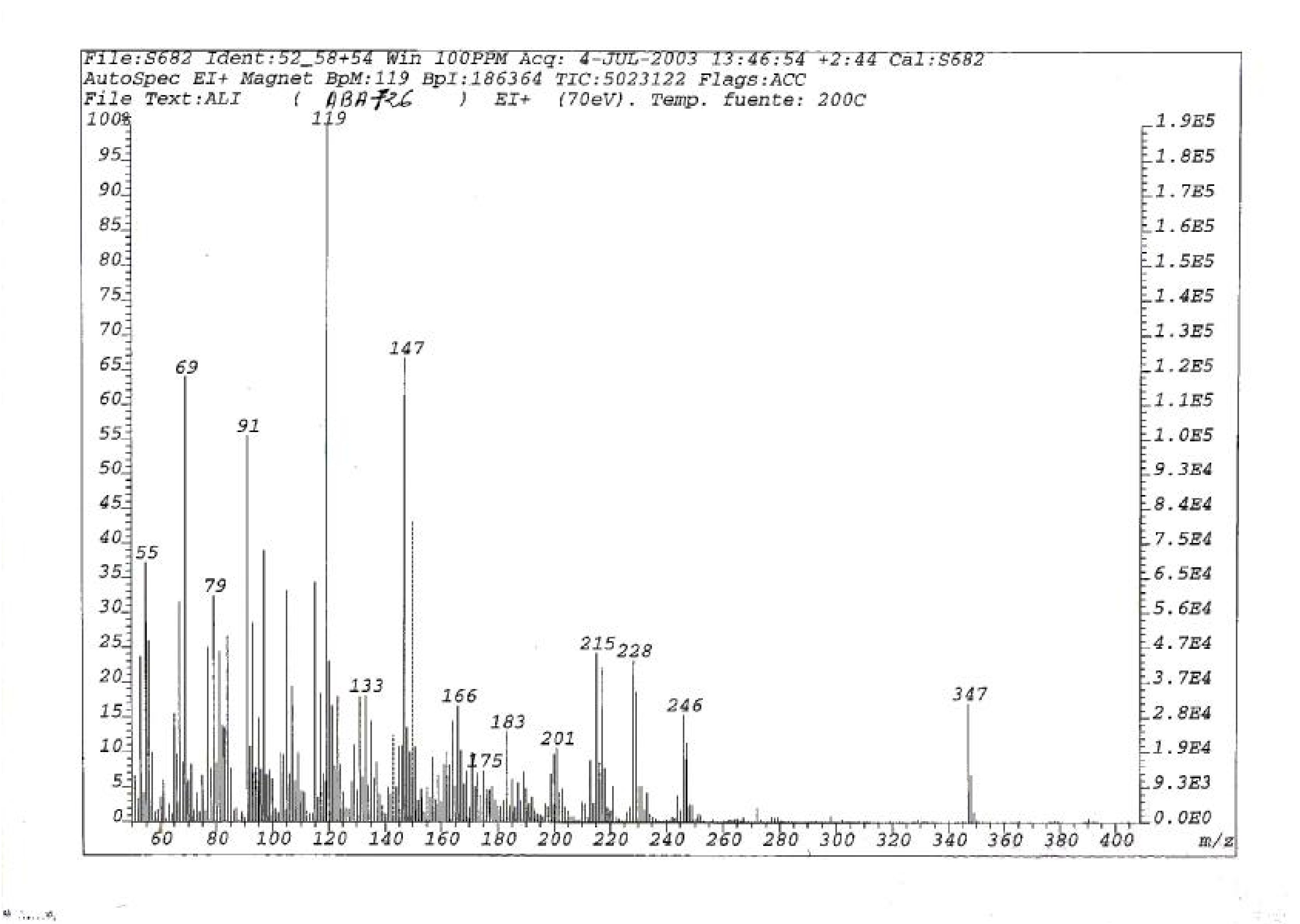
β و H-5 يكون α.

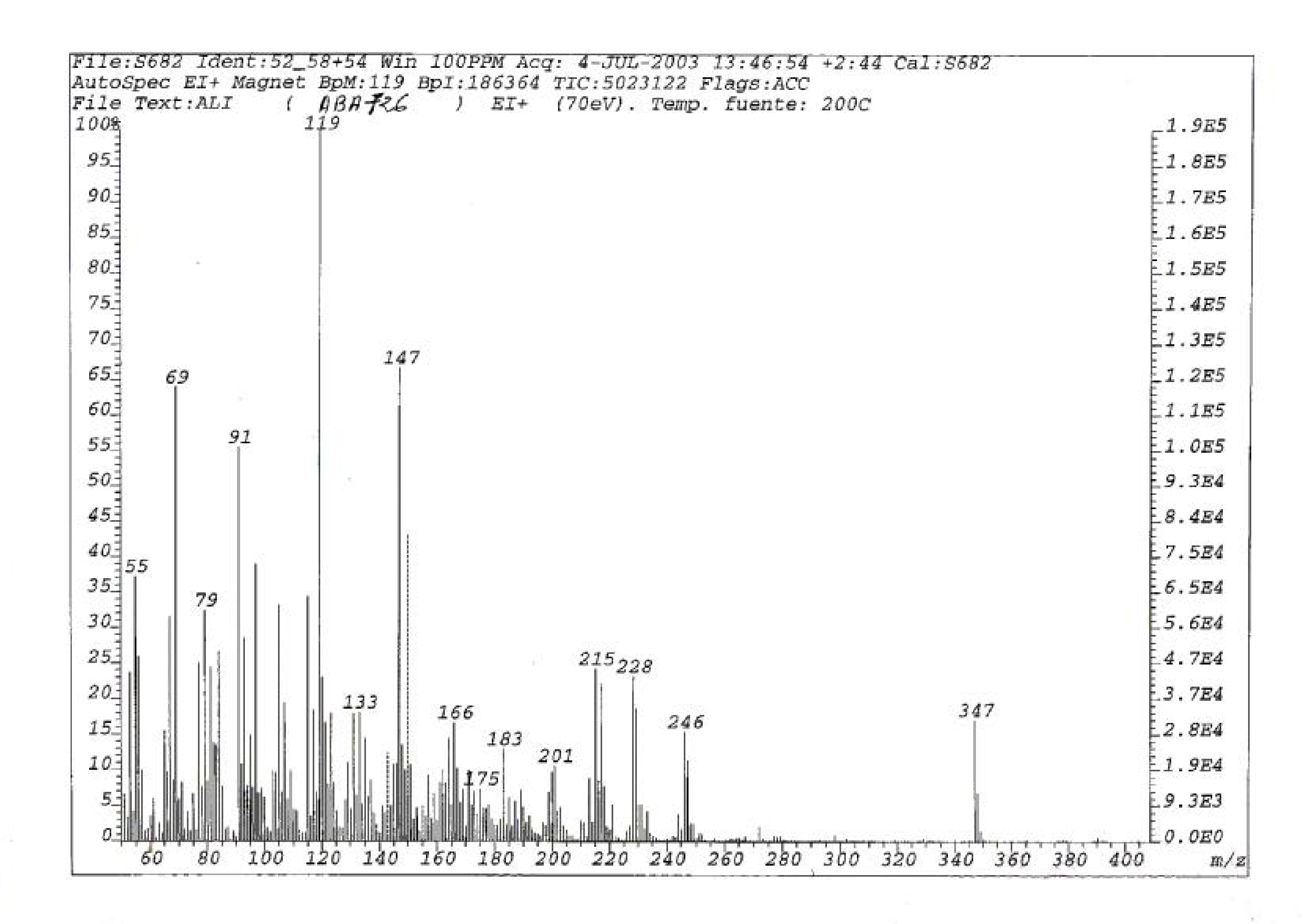
يجب H-8 تدل على أن J=11,8 ; J=11,4 ، δ=2,52 عند H-9axإن ثوابت الإقتران الخاصة بالبروتون يجب أن يكون في H-8   . فإنα H-9ax ولما كان H-9axأن يكون في وضع محوري بالنسبة ل الوضعβ

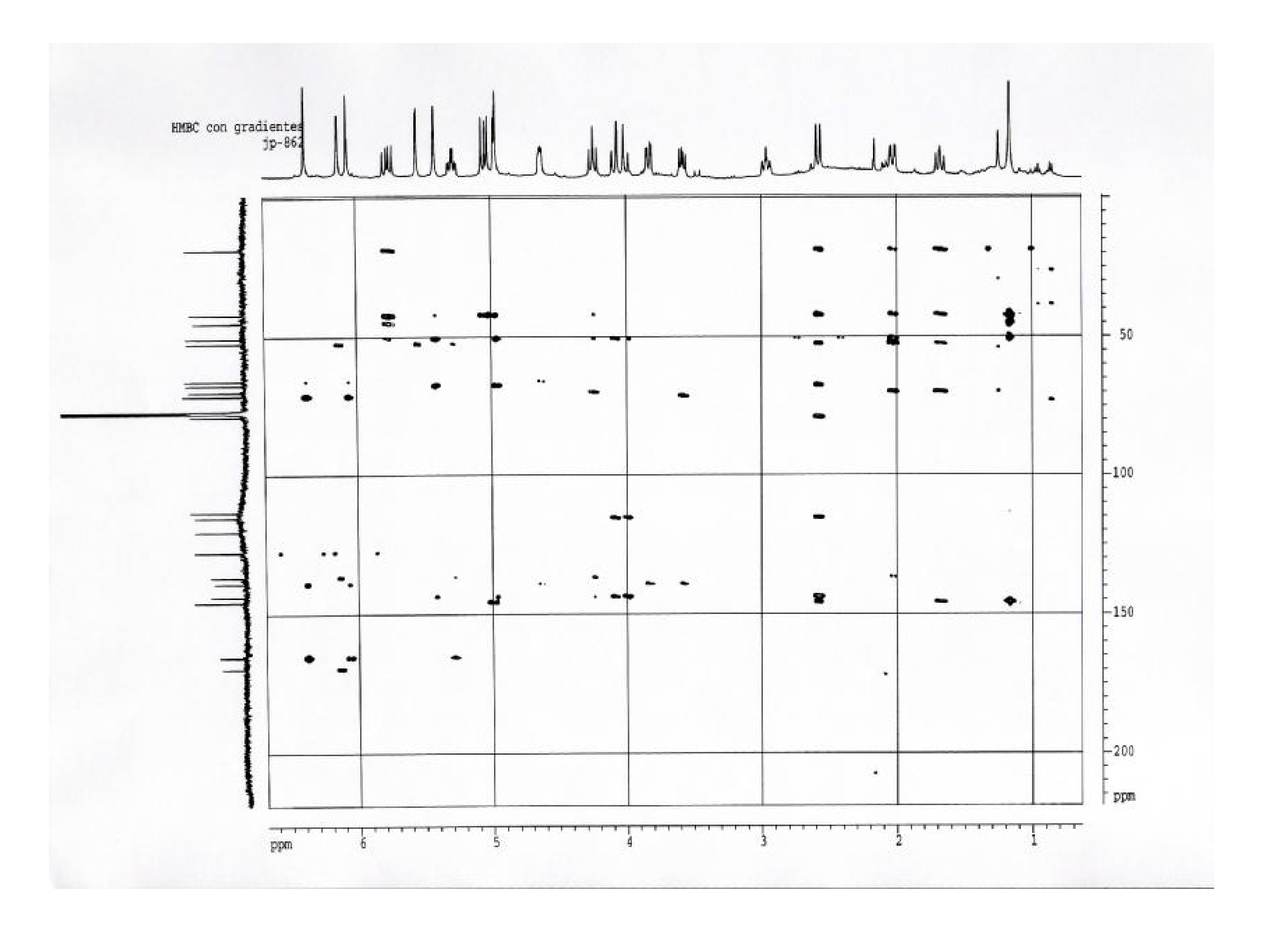
.α يجب أن يكون في الوضع C-8وعليه فإن المستبدل (مجموعة الأستر) المحمول من قبل الكربون

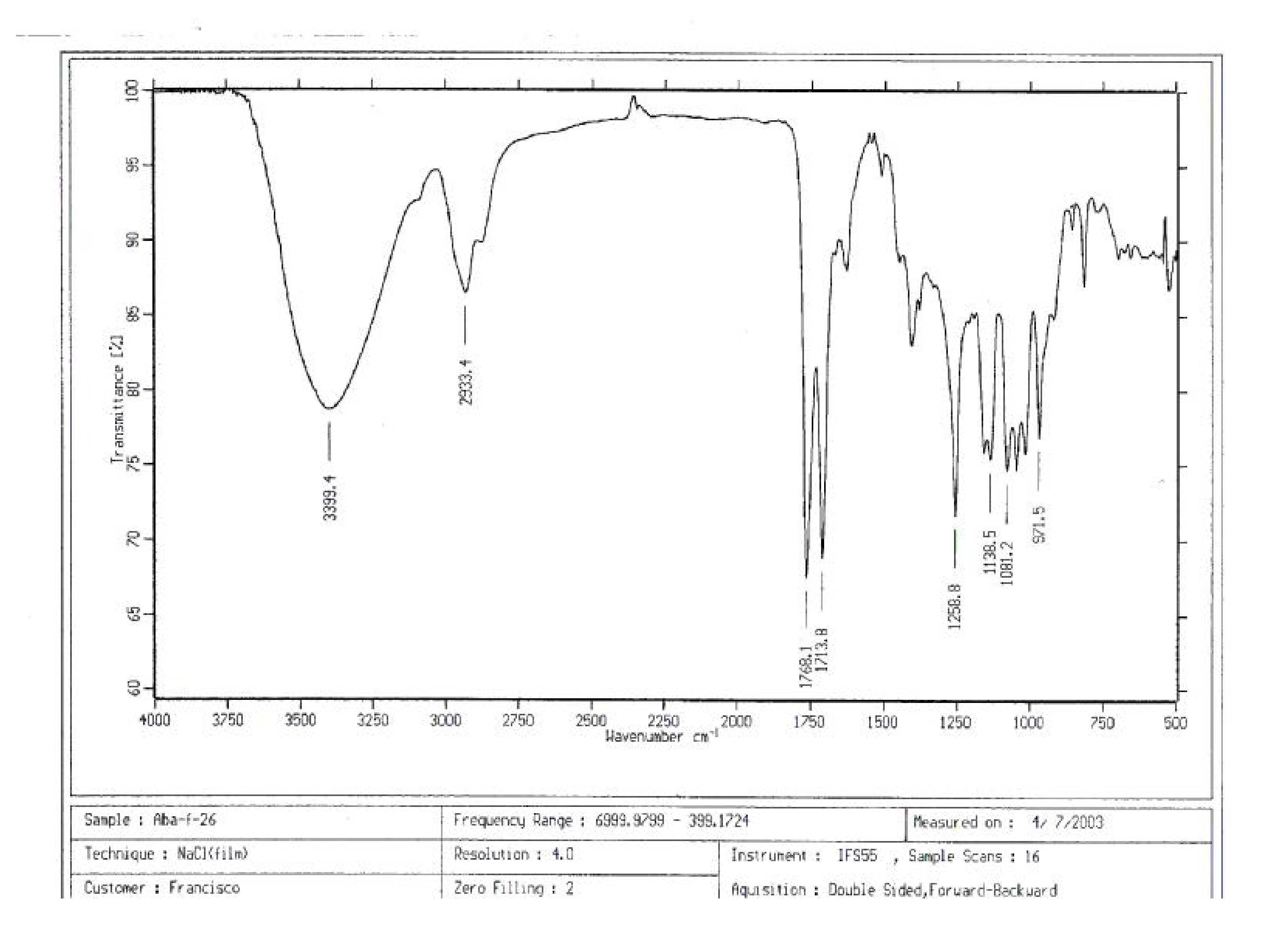
غير معروفة في البيبليوغرافيا .C-19إن البنية الفراغية ل

. *Centaurea* هذا المركب معروف بسميته العالية ووجوده بكثرة عند جنس cnicine

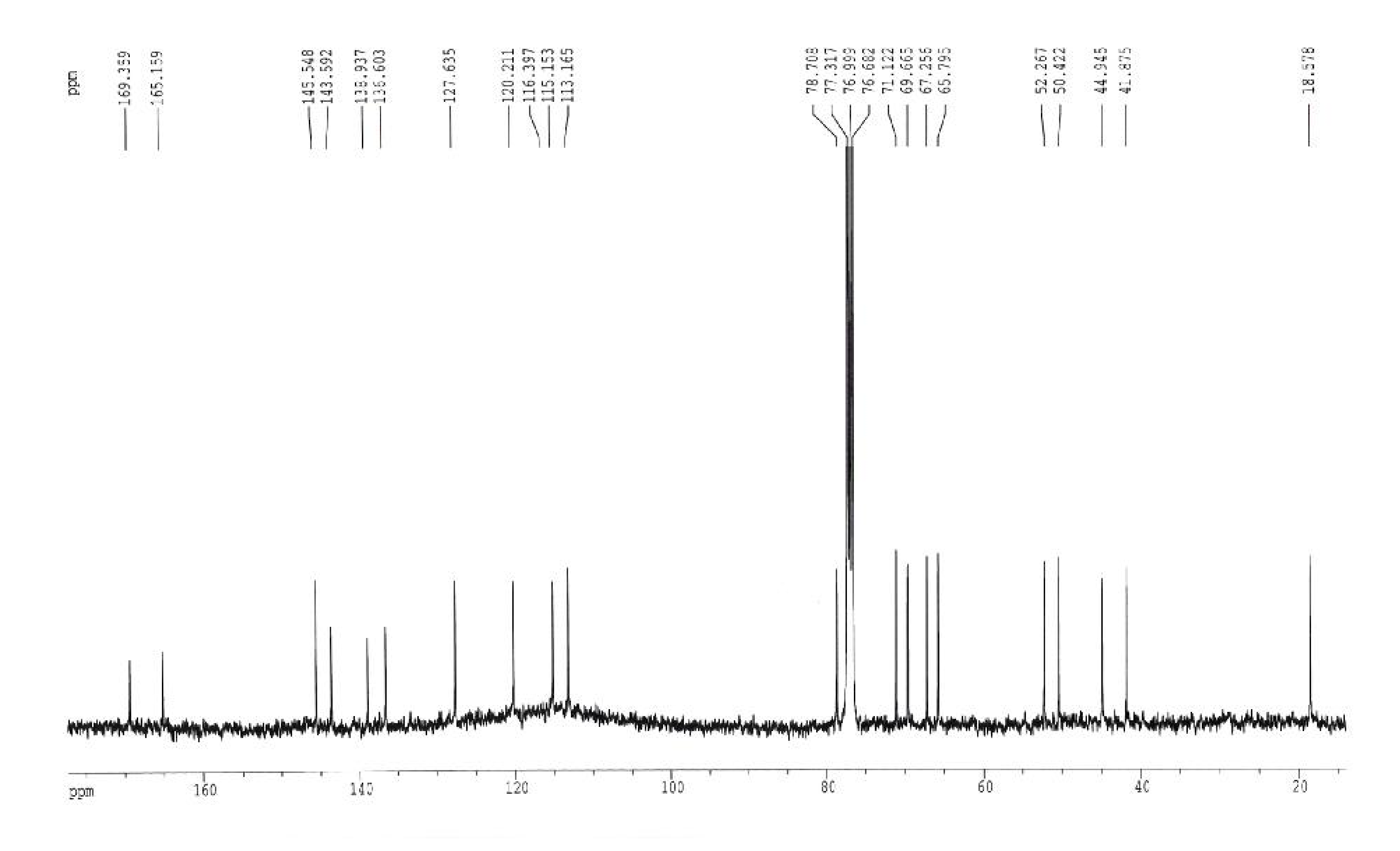

File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI ( ) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1.9E5
1.8E5
1.7E5
1.6E5
1.5E5
1.4E5
1.3E5
1.2E5
1.1E5
1.0E5
9.3E4
8.4E4
7.5E4
6.5E4
5.6E4
4.7E4
3.7E4
2.8E4
1.9E4
9.3E3
0.0E0
55
69
79
91
119
133
147
166
175
183
201
215
228
246
347
60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400
m/z


File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA#26) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
119
147
69
91
55
79
133
166
183
175
201
215
228
246
347
m/z
1.9E5
0.0E0

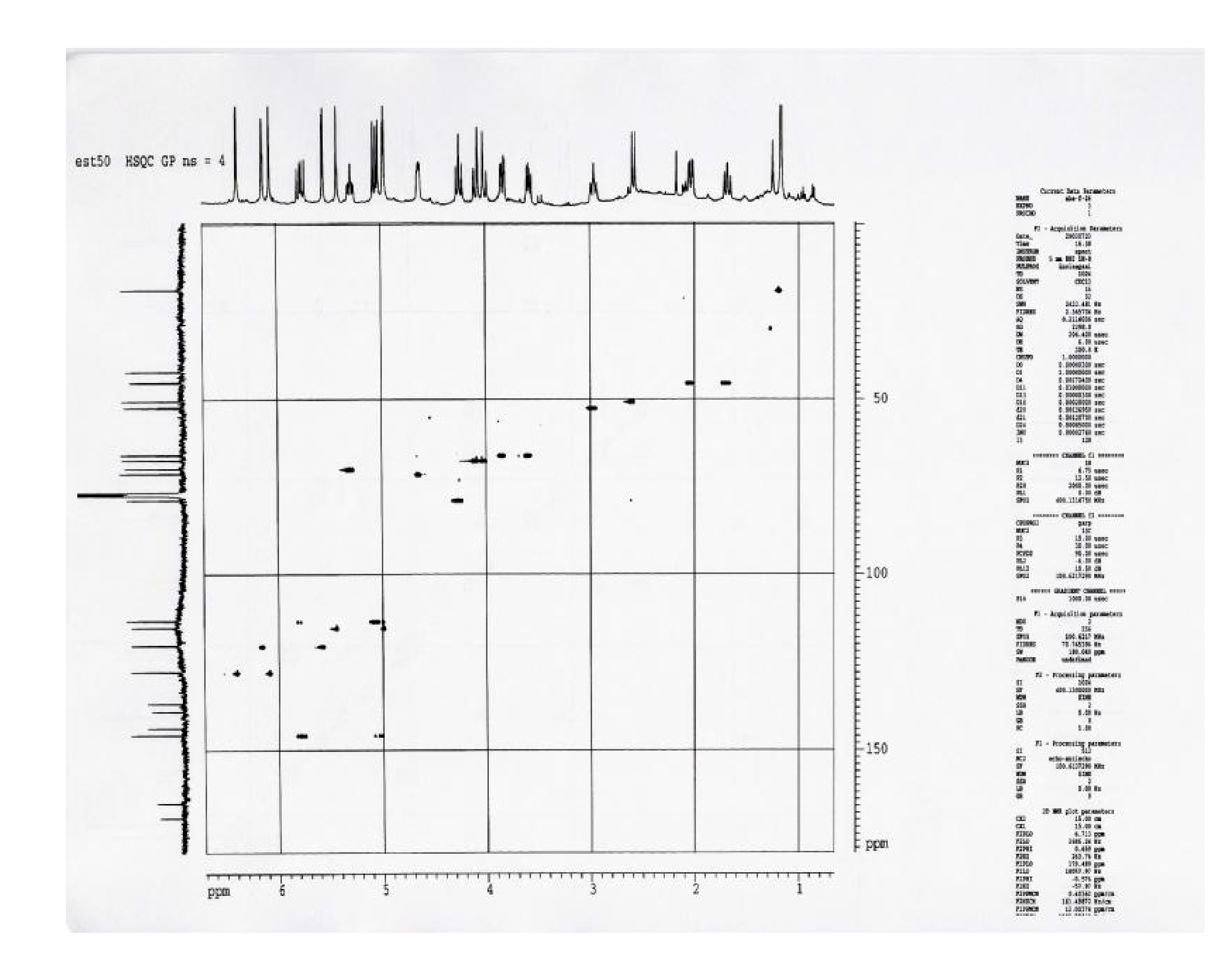

HMBC con gradientes
jp-862
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
200
ppm



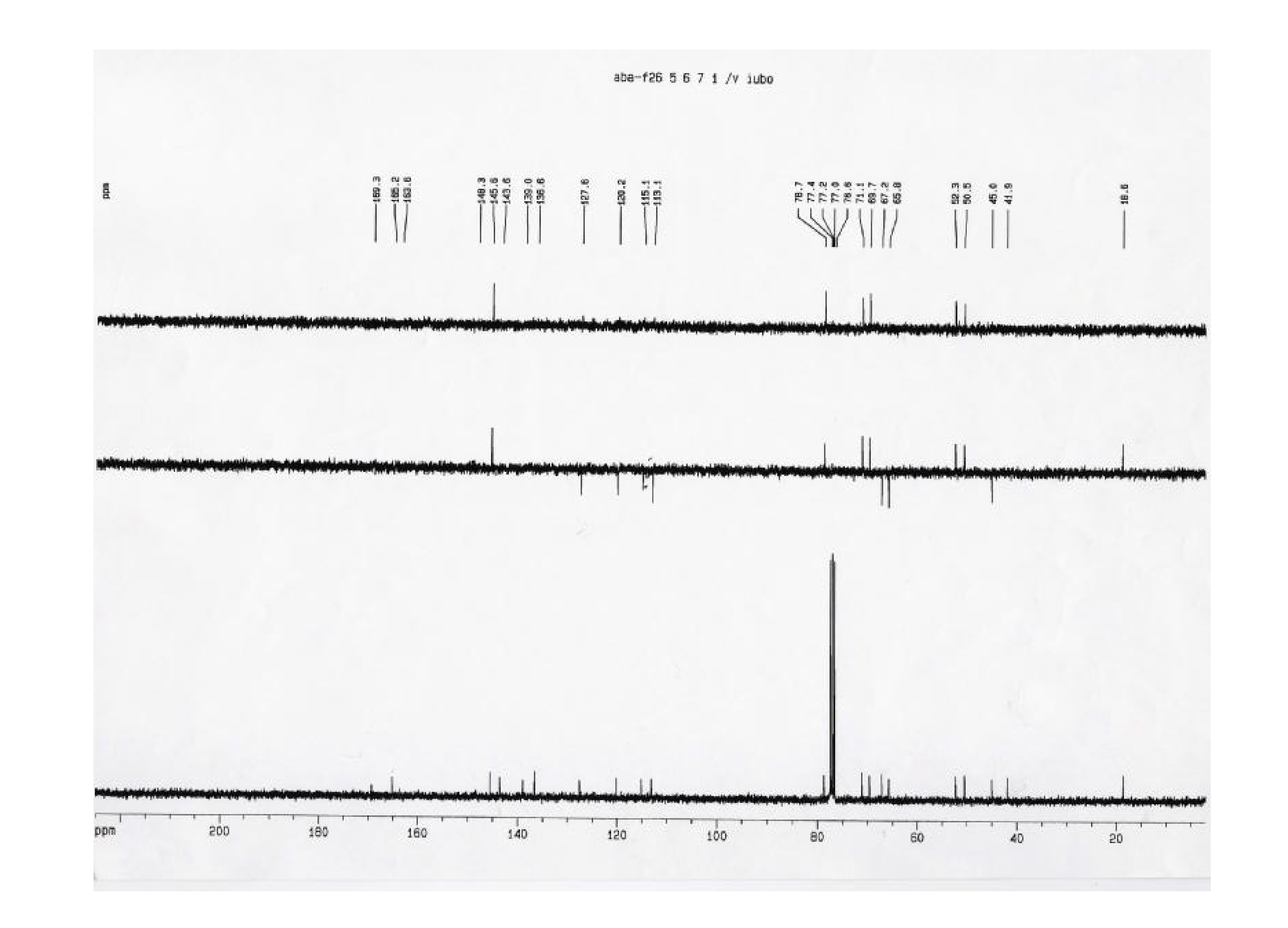
Transmittance [%]
100
95
90
85
80
75
70
65
60
3399.4
2933.4
1768.1
1713.8
1258.8
1138.5
1081.2
971.5
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
2250
2000
1750
1500
1250
1000
750
500
Wavenumber cm-1
Sample : Aba-f-26
Frequency Range : 6999.9799 - 399.1724
Measured on : 4/ 7/2003
Technique : NaCl(film)
Resolution : 4.0
Instrument : IFS55 , Sample Scans : 16
Customer : Francisco
Zero Filling : 2
Aquisition : Double Sided,Forward-Backward



aba-f-26
ppm
169.359
165.159
145.548
143.592
138.937
136.603
127.635
120.211
116.397
115.153
113.165
78.708
77.317
76.999
76.682
71.122
69.665
67.256
65.795
52.267
50.422
44.945
41.875
18.578
ppm
160
140
120
100
80
60
40
20



est50 HSQC GP ns = 4
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
ppm



aba-f26 5 6 7 1 /v iubo
169.3
165.2
163.6
148.3
145.6
143.6
139.0
136.6
127.6
120.2
115.1
113.1
78.7
77.4
77.2
77.0
76.6
71.1
69.7
67.2
65.8
52.3
50.5
45.0
41.9
18.6
ppm
ppm
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20

aba-f-26

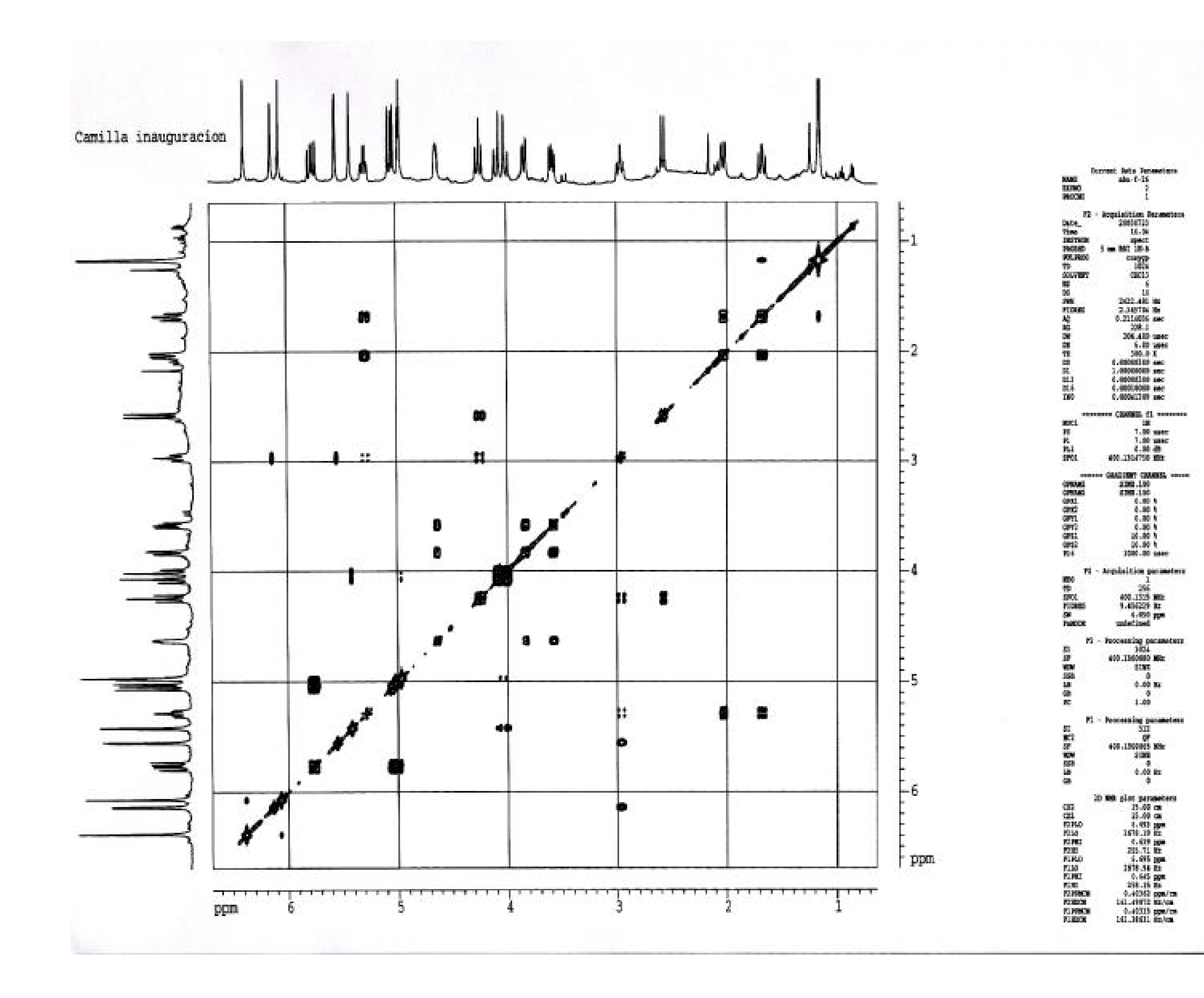
ppm

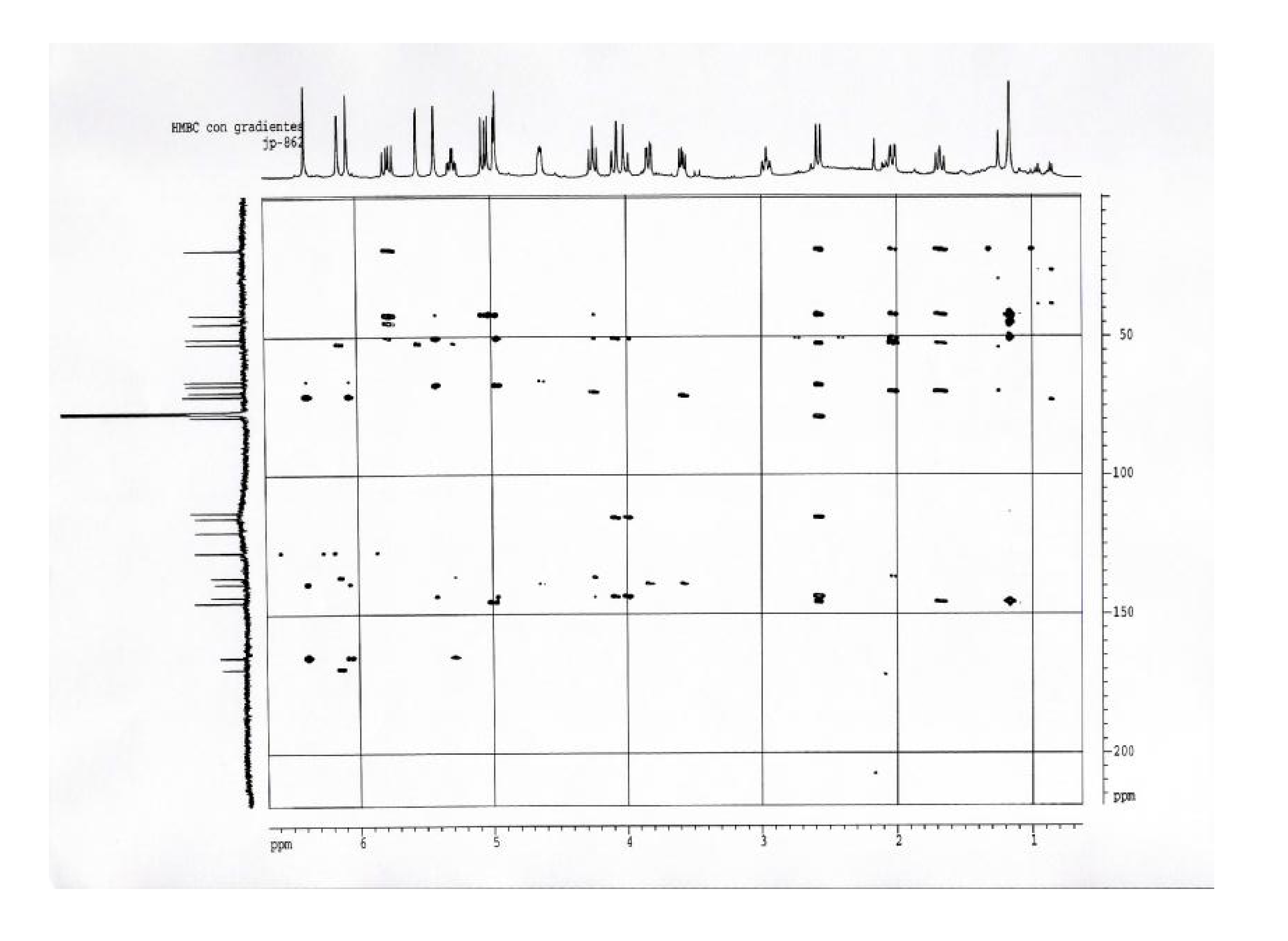
7.26016, 6.38078, 6.13761, 6.13013, 6.06413, 5.79723, 5.77048, 5.75378, 5.72706, 5.55130, 5.54414, 5.41557, 5.31330, 5.30303, 5.28635, 5.27605, 5.25943, 5.24927, 5.06534, 5.03843, 5.01892, 4.97536, 4.96416, 4.64341, 4.63538, 4.62727, 4.61889, 4.27001, 4.24145, 4.21293, 4.09954, 4.06526, 4.01431, 3.98017, 3.84546, 3.83579, 3.81739, 3.80886, 3.59942, 3.59090, 3.58238, 3.57143, 3.56337, 3.55442, 2.98816, 2.98103, 2.96792, 2.96089, 2.95381, 2.94081, 2.93360, 2.92644, 2.62952, 2.59353, 2.56404, 2.53471, 2.50367, 2.48006, 2.45776, 2.32176, 2.17191, 2.16583, 2.10513, 2.09767, 2.08749, 2.07884, 2.07512, 2.04993, 2.03950, 2.01742, 2.00717, 1.70747, 1.67862, 1.64812, 1.29627, 1.27828, 1.24916, 1.16772, 0.95413, 0.86652, 0.84930

Integral

1.650, 3.387, 0.151, 6.753, 3.156, 2.973, 3.111, 2.935, 11.051, 4.144, 3.926, 6.310, 3.311, 0.286, 2.408, 3.094, 20.873, 3.280, 0.350, 14.827, 0.857, 1.193

ppm 7 6 5 4 3 2 1


Camilla inauguracion
ppm
ppm



HMBC con gradientes
jp-862
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
200
ppm

C	$\delta_{[ppm]}$	DEPT and HSQC (400 MHz)	HMBC with H (400 MHz)
1	129,7	CH	2, 9, 9’, 14
2	26,1	CH_2	3, 3’
3	34,5	CH_2	5, 15, 15’
4	144,6	C	2, 3, 5, 6, 15 15’
5	127,9	CH	3, 15, 15’
6	77,05	CH	----
7	53,0	CH	5, 9, 9’, 13, 13’
8	73,05	CH	6, 9, 9’
9	49,1	CH_2	1, 14
10	132,0	C	2, 9, 9’, 14
11	135,3	C	13
12	170,4	C	13, 13’
13	125,5	CH_2	----
14	16,6	CH_3	1, 9, 9’
15	60,7	CH_2	3, 5
16	165,0	C	18, 18, 19
17	139,6	CH_3	18, 18’, 19, 20, 20’
18	127,0	CH_2	19
19	70,7	CH	18, 18, 20, 20’
20	65,7	CH_2	18, 18’, 19

Table(5-13). ^{13}C NMR chemical shifts of compound **$ABAF_{28}$** (100 MHz, $CDCl_3$).

1H	δ[ppm]	Multiplicity	$J_{HZ]}$	Coupling proton(s) † proton(s)
1	4,94	dd	7,2; 8,1	2, 14
2	2,19	m		1, 3, 3’
2’	1,96	m		1, 2, 3
3	2,57	m		2, 2’
3’	1,93	m		2, 2’
5	4,76	d	9,7	6, 15
6	5,12	t	9,0	5, 7
7	3,05	m		6, 8, 13, 13’
8	5,18	m		7, 9
9	2,52	m		8, 9’
9’	2,52	brdd	11,8; 11,4	8, 9
13	6,13	d	3,4	7
13’	5,54	d	2,8	7
14	1,16	brs		1
15	4,05	d	14,2	5, 15’
15’	4,24	d	14,2	15
18	6,31	brs		18’, 19
18’	6,04	brs		18
19	4,51	dd	3,4; 6,4	20, 20’
20	3,77	dd	3,4; 11,2	19, 20’
20’	3,49	dd	6,4; 11,2	19, 20

Table(5-14). ^{1}H NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{28}$** (400 MHz, $CDCl_3$).

2.V..2 تشخيص المركب : $ABAF_{26}$

تميز (يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء IR (الطيف رقم 51) عصابة إمتصاص عند 1714 سم$^{-1}$
تدل على وجود أستر غير مشبع وعصابة إمتصاص عند 1768 سم$^{-1}$ الوظيفة اللاكتونية [160-161]
راجعة لوظيفة كحولية . كما يبين نفس الطيف عصابة عند 3399 سم$^{-1}$ [162]

طيف ($RMN-^{13}C$) الطيف رقم(52) الذي دونت نتائجه في الجدول (5-15) يبين أن المركب يتكون من 20 ذرة كربون .

أطياف تجارب (DEPT 135 et 90) الطيف رقم (53) الذي دونت نتائجه في الجدول (5-15) يبين وجود مجموعة ميثيل واحدة ($1CH_3$)، 7 مجموعات ميثيلين (CH_2) منها ($4CH_2$) إيثيلينية و $3CH_2sp^3$
6 مجموعات ميثين (6CH) منها 1CH إيثيلينية إثنتين منها مؤكسجتين عند δ=65,8 و δ=67,2 ،
ثلاثة منها مؤكسجة عند sp^3 وخمسة مهجنة

يمكن وجود 6 ذرات كربون رباعية . إحداها تظهر عند δ=169,3 يؤكد وجود δ=78,7 و δ=71,1 ، δ=69,7
خاصة بمجموعة نسبها إلى مجموعة كربونيل لاكتون α ,β غير مشبع وكذالك كربون عند δ=165,2
غير مشبع ، أما الأربعة المتبقية فمنها ثلاثة إيثيلينية رباعية وواحدة مهجنة CO لأسترمترافق α ,β sp^3.

يعطي طيف الكتلة بتصادم إلكتروني عالي الأداء (SMIEHR) الطيف رقم(54) إشارة عند
m/z=347,1493(17,00%) المرافقة للصيغة المجملة $C_{19}H_{23}O_6$ بما أنها تتكون من الكربون
،الهيدروجين والأكسجين فقط وقيمتها فردية فلا يمكن أن تكون مرافقة لأيون جزيئي . كما تبين
الإشارة *m/z*=246,1184(15,37%) التي توافق الصيغة المجملة $C_{15}H_{18}O_3$ لا يمكن أن تأتي من
الشظية $C_{19}H_{23}O_6$ لأنها زوجية وبالتالي فإن كلا الإشارتين تاتي من أيون جزيئي لا يظهر في الطيف
وهذا متوقع نظرا لعدم الإستقرار الحراري (termo instabilité). للاكتونات السيسكوي تربينية
$C_{19}H_{23}O_6$ فإنها تأتي من الأيون الجزيئي عندما يفقد جذرا صغيرا نسبيا . أما الشظية $C_{15}H_{18}O_3$
من الأيون الجزيئي بفقدانه سلسلة جانبية تحتوي على الأقل على $C_4H_5O_3$. زائد الجذر الصغير
تبين الصيغة المجملة $C_{15}H_{18}O_3$ أنها خاصة بالهيكل السيسكوي تربيني المستبدل بمجموعة
هيدروكسيل هذه الأخيرة واضحة بوجود الإشارة 228,1154(23,13%)) حيث 18-246=228 .)

بالرجوع إلى نتائج $RMN-^{13}C$ نجد أن المركب يتكون من 20 ذرة كربون منها $5sp^3$ و 2CO مؤكسجة
واحدة خاصة بمجموعة كربونيل لاكتون α ,β غير مشبع و الأخرى مميزة لأسترمترافق α ,β غير مشبع

تأتي من $C_{19}H_{23}O_6$ كربون و بما أن الشظية 20 ذرات أكسيجين و 7 وعليه يكون هذا الجزيئ حامل
الأيون الجزيئي ناقص جذر فإن هذا الجذر يجب أن يحتوي على ذرة كربون وذرة أكسيجين أي
صيغته المجملة هي $C_1H_xO_1$.

مرافقة لإعادة ترتيب الأيون الجزيئي بفقدان حمض كربوكسيلي (m/z=246,1184(13,94%) الإشارة عند
من الهيكل 1Hنظرا لوجود أستر مترافق كمستبدل في هذا الجزيئ . هذا الإنشطار لا يتم إلا بتحويل
السيسكوي تربيني إلى ذرة الأكسيجين الكحولي حتى يتكون الحمض أي أن في الحقيقة هذا الجزيئ ما
الحامل لأستر مترافق كمستبدل ، $C_{15}H_{20}O_3$هو إلا اللاكتون السيسكوي تربيني ذو الصيغة المجملة
وحدات عدم التشبع .6من هذه الصيغة يمكننا أن نستنتج أن الهيكل السيسكوي تربيني يحتوي على
: يمكننا أن نصنف ما يلي $RMN\text{-}^{13}C$بالإ عتماد على الإزاحة الكيميائية لنتائج طيف
إيثيلينية 3C إيثيلينية + 1CH إيثيلينية + $4CH_2$ اللاكتونية + الأسترية (رابطتين مضاعفتين) ، 2CO
وحدات عدم التشبع .7(أربعة روابط مضاعفة) و الحلقة اللاكتونية ومنه نكون قد توصلنا إلى
وحدات عدم التشبع للاكتون 5بما أن السلسلة الجانبية تحتوي على أستر مترافق فلا يبقى إذن إلا
وعليه فإن الهيكل (6)السيسكوي تربيني بدون مستبدل الذي سبق الإشارة إلى وحدات عدم تشبعه
السيسكوي تربيني اللاكتوني يجب أن يتكون من حلقة واحدة .
: ومنه نستنتج عدد ذرات الهيدروجين كما يلي 7+1=8إذن وحدات عدم التشبع للمركب يساوي
.CH_3O و الجذر هو $C_{20}H_{26}O_7$: إذن الصيغة المجملة للمركب هي X=26 يستلزم 20-X/2+1=8
بما أن الهيكل السيسكوي تربيني يتكون من حلقة واحدة فيمكن أن يكون جيرماكرانوليدا أو إليمانوليدا
وجود مجموعة (5-16) الذي دونت نتائجه في الجدول 55)الطيف رقم($RMN\text{-}^1H$لكن يبين طيف
مما يقود إلى أن هذا δ=41,9 رباعية عند Csp^3 بالإضافة إلى ظهورδ=1,16 المثيل الزاوي عند
المركب هو إليمانوليدا .
وجود إشارتين مميزتين خاصة ببروتونات رابطة مضاعفة خارج ($RMN\text{-}^1H$)يبين نفس الطيف
و التي تبين وجود تزاوج أليلي مميز لبروتونات δ =5,54 d, J=2,1 و δ =6,13 d, J=2,6الحلقة . عند
خاصة بلاكتون سيسكوي تربيني ،هاتين الإشارتين ينسبان إلى CO مترافقة مع $=CH_2$ مجموعة
على الترتيب .’H-13 و H-13البروتونين
و بمعرفة (5-16)) الذي دونت نتائجه في الجدول 56 (الطيف رقم$Cosy(^1H\text{-}^1H)$بالرجوع إلى طيف
$Cosy(^1H\text{-}^1H)$ يتعالق في طيف (H-7) هذا البروتون δ=2,96 عند H-7 يمكننا تحديد ’H-13 و H-13
قيمة هاتين الإزاحتين تدل على أنهما محمولتين من قبل ذرتي δ=5,28و δ=4,23 مع بروتونين عند
.H-8 و H-6كربون مؤكسجتين ولا يمكن أن يكونا إلا
.H-6 مما يمكن نسبه إلى J=11,4 تظهر على شكل ثلاثية ، δ=4,23إشارة البروتون عند
يمكن نسبه J=10,6 ; J=4,0 ، δ=4,23 عند (td)أما إشارة البروتون الثاني فهي على شكل ثلاثي ثنائي
C-8 غير مستبدل أما قيمة الإزاحة الكيميائية فتدل على أن C-9 ومن تعدديته يمكن أن نستنتج أن H-8
حامل لمجموعة أستر .

يبين طيف تجربة HSQC (الطيف رقم 57 الذي دونت نتائجه في الجدول (5-15)) وجود تعالق بين H-6 و الكربون عند δ=78,7 في الموقع C-6. المميزة لكربون غلق الحلقة اللاكتونية مما يقود إلى غلقها في الموقع

بالرجوع إلى طيف تجربة Cosy(^{1}H-^{1}H) وبالإعتماد على H-8 يمكننا تحديد إشارة كل من H-9 عند δ=1,67 و H-9' عند δ=2,05 في نفس الطيف دائما وبالإعتماد على H-5 يمكننا تحديد إشارة H-6 عند δ=2,57.

نلاحظ في نفس الطيف أن البروتونين H-9 و H-9' لا يتعالقان إلا مع بعضهما ومع H-8 مما يدل على أن C-10 لاتحمل أي بروتون أي أنه كربون رباعي.

بما أن H-9' يتعالق مع CH_3 هذا ما يقود إلى أن C-14 يجب أن يكون على شكل ميثيل CH_3.

ولما كان المركب إيمانوليدا فإن كل من C-2 و C-3 يجب أن C-15 غير مستبدلة مما يقود إلى أن

يكون على الشكل CH_2OH لأن الهيكل السيسكوي تربيني يحتوي على مجموعة هيدروكسيل (OH) . و

عليه فإن إشارة H-15 و H-15' تظهر في طيف RMN-^{1}H على شكل نظام AB عند δ=4,02.

كما يبين طيف تجربة Cosy(^{1}H-^{1}H) وجود تعالق بين H-15 و H-15' عند δ=5,41 وبروتونين و

δ=4,96 يمكن نسبهما إلى H-3 و H-3'.

طيف تجربة HMBC (الطيف رقم 58 الذي دونت نتائجه في الجدول (5-15)) يبين وجود تعالق بين

مجموعة الميثيل (CH_3) وبروتون عند δ=5,77 لا يمكن أن يكون إلا H-1.

بالعودة إلى طيف تجربة Cosy(^{1}H-^{1}H) وأعتمادا على H-1 يمكننا تحديد كل من H-2 و H-2' عند

δ=5,02 و δ=5,06 على الترتيب.

إن قيم اللإزاحات الكيميائية للبروتونات H-2 ، H-2' ، H-3 و H-3' تدل على أن كل من ذرتي

الكربون C-2 و C-3 إيثيلينية.

إلى هنا لم يبقى لنا سوى تحديد المستبدل المحمول من قبل C-8 وهو عبارة عن أستر مترافق .

ذو الصيغة الجزيئية المجملة $C_5H_7O_4$ و الأشعة تحت الحمراء ، تبعا لمعطيات أطياف الكتلة RMN-

^{13}C فإن هذا الأسترمترافق مع رابطة مضاعفة التي لا يمكن أن تكون إلا المجموعة الإيثيلينية المتبقية

.

يبين طيف RMN-^{1}H ثلاثة إشارات كل واحدة منها بتكامل 1H حسب التزاوج مشكلة النظام AMX

عند δ=4,63 ب *J*=6,7 ; *J*=3,3 (إشارة ثنائية –ثنائية) ، عند δ=3,83 ب *J*=11,1 ; *J*=3,3 (إشارة

ثنائية –ثنائية) δ=3,57 ب *J*=11,1 ; *J*=6,7 (إشارة ثنائية –ثنائية) ، توافق H-19 ، H-20 و H- ، عند

20'. على الترتيب.

بالإعتماد على طيف تجربة HSQC ومعرفتنا لجميع البروتونات سمح بتحديد كل ذرات الكربون

الحاملة لها حيث دونت هذه النتائج في الجدول (5-15) جملة هذه المعطيات تقود إلى المستبدل :

: هي $ABAF_{26}$وهكذا تكون الصيغة الجزيئية المفصلة للمركب

5Hα,6Hβ,7Hα,–15–hydroxy-8α-(1',2'-dihydroxyethyl)
-acryloxy-elema-1(2),3(4),11(13)-trien-6,12-olide

مما يعني *J*=11,4 ، H-6 محددة بواسطة الإشارة الثلاثية ل C-7 و C-6 ، C-5الكيمياء الفراغية عند H-6 فإن α في الوضع H-7 يكونان في وضع محوري بالنسبة له و لما كان H-5 و H-7أن كل من α. يكون H-5 وβيكون

فهذا يعني أنه يتزاوج مع بروتونين يكونان في وضع محوري *J*=10,9 ثلاثية ، H-7بما أن إشارة H-6 فإن كل من α في الوضع H-7 و لما كان H-8 و H-6بالنسبة له والذين لا يمكن أن يكونا إلا β يكون H-8و

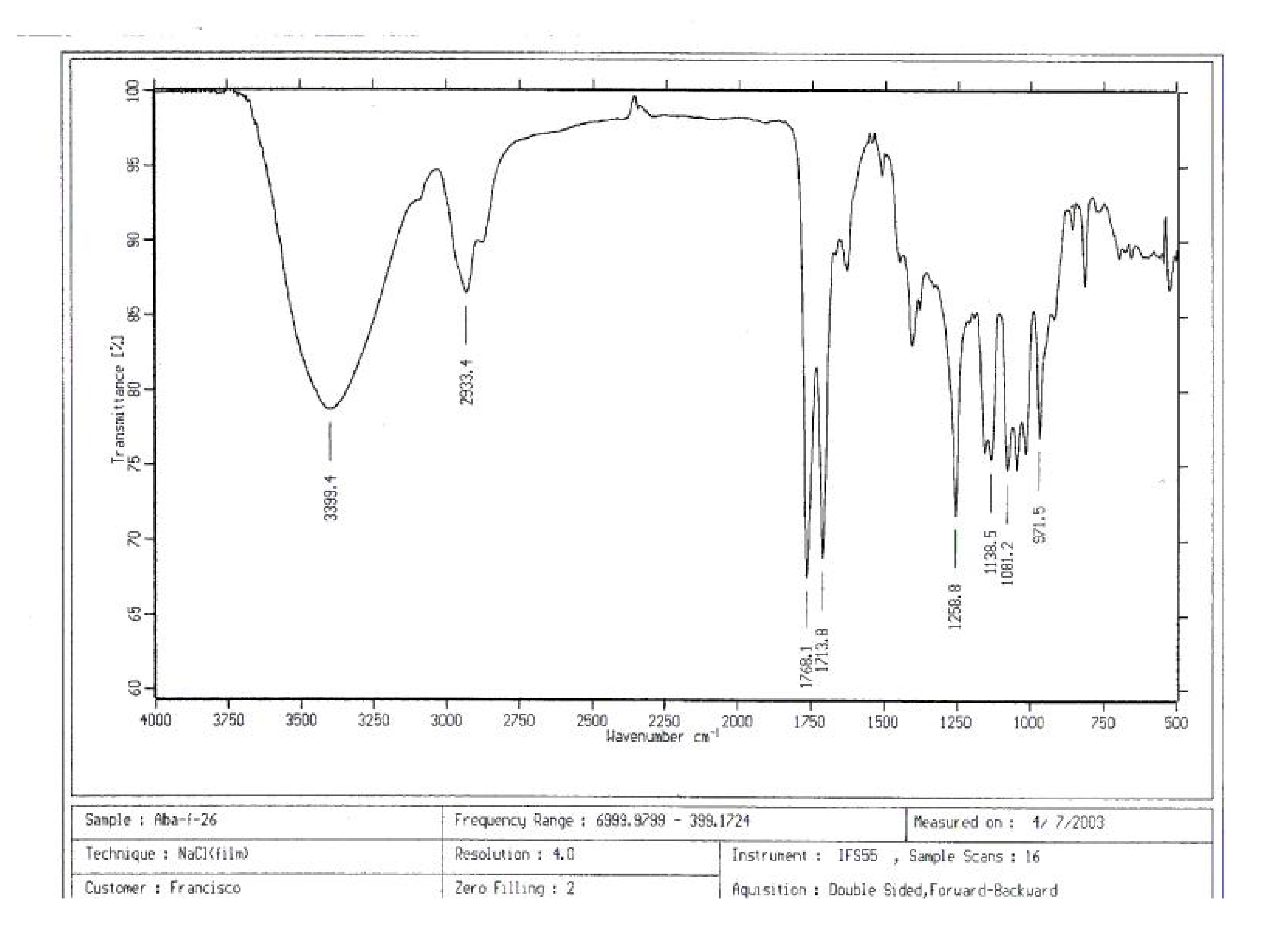
α. يجب أن يكون في الوضع C-8وعليه فإن المستبدل (مجموعة الأستر) المحمول من قبل الكربون يجب H-8 تدل على أن *J*=12,1 ; *J*=11,5 ، δ=1,67 عند H-9axإن ثوابت الإقتران الخاصة بالبروتون α. يكون H-9ax فإن β في الوضع H-8 ولما كان H-9axأن يكون في وضع محوري بالنسبة ل

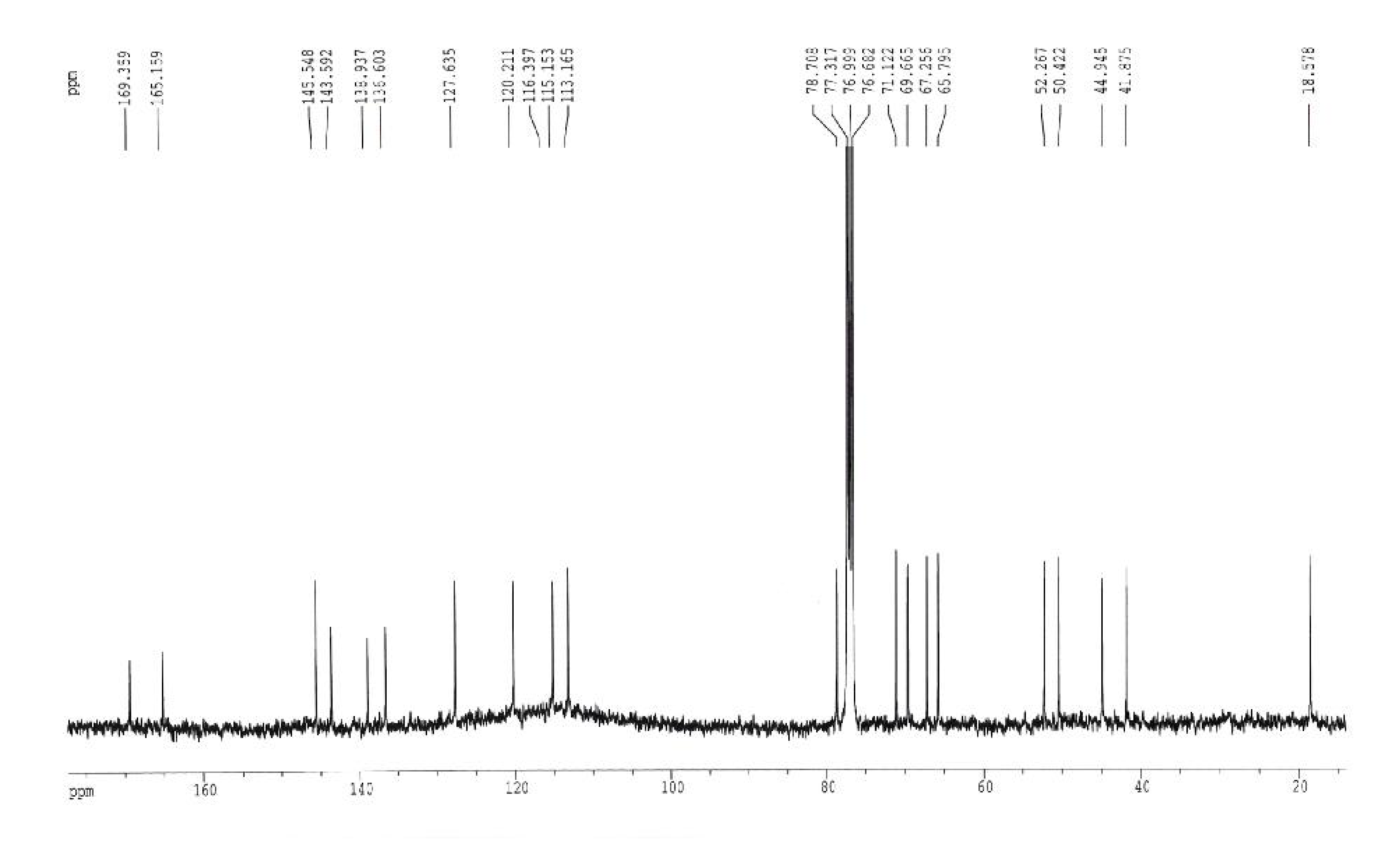
فهذا يعني أن هذه (CH_3) مع مجموعة الميثيل Cosy(^1H-^1H) يتزاوج في طيف (H-9α) H-9axوبما أن β. أي تكون في الوضع H-9axالأخيرة تكون في وضع محوري بالنسبة ل

غير معروفة في البيبليوغرافيا . C-19كما ذكر سابقا فإن البنية الفراغية ل

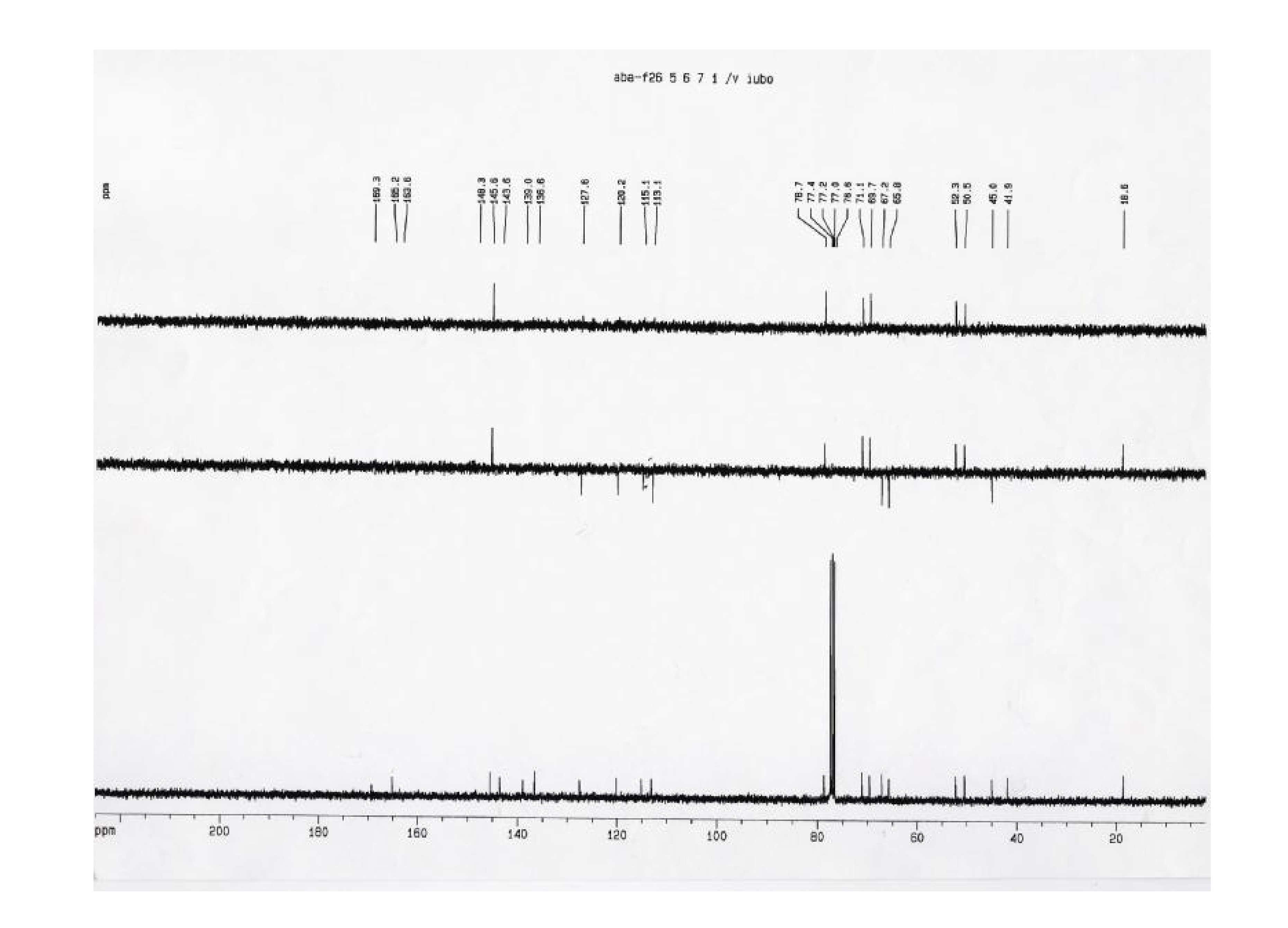
تؤكد مجموعة المعلومات السابقة . HMBCطيف تجربة

هوأحد المركبات المعروفة عند جنس *Centaurea.*

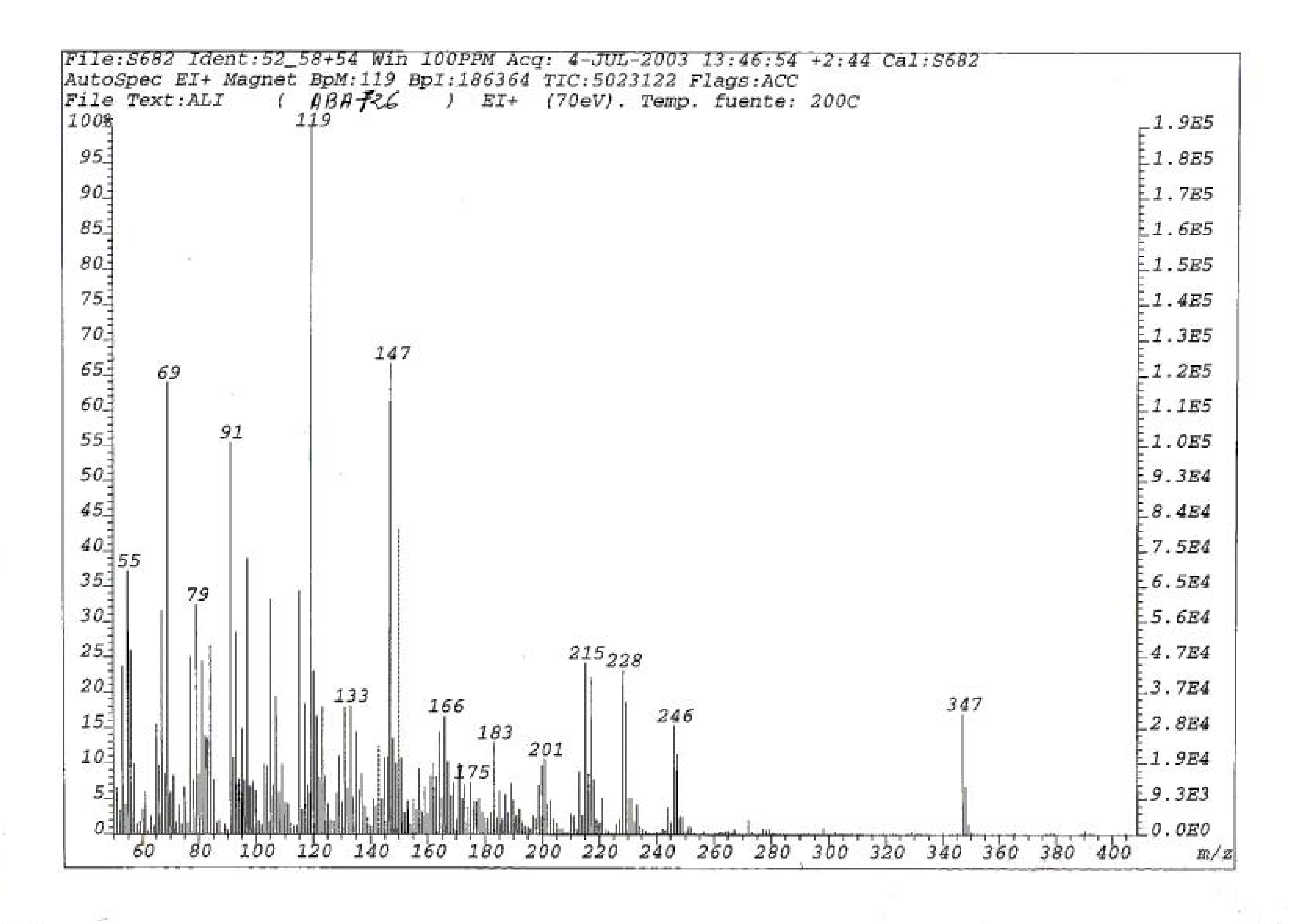

Transmittance [%]
100
95
90
85
80
75
70
65
60
3399.4
2933.4
1768.1
1713.8
1258.8
1138.5
1081.2
971.5
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
2250
2000
1750
1500
1250
1000
750
500
Wavenumber cm⁻¹
Sample : Alba-f-26
Frequency Range : 6999.9799 - 399.1724
Measured on : 4/ 7/2003
Technique : NaCl(film)
Resolution : 4.0
Instrument : IFS55 , Sample Scans : 16
Customer : Francisco
Zero Filling : 2
Aquisition : Double Sided,Forward-Backward



aba-f-26
ppm
169.359
165.159
145.548
143.592
138.937
136.603
127.635
120.211
116.397
115.153
113.165
78.708
77.317
76.999
76.682
71.122
69.665
67.256
65.795
52.267
50.422
44.945
41.875
18.578
ppm
160
140
120
100
80
60
40
20



aba-f26 5 6 7 1 /v iubo
ppm
169.3
165.2
163.6
148.3
145.6
143.6
139.0
136.6
127.6
120.2
115.1
113.1
78.7
77.4
77.2
77.0
76.6
71.1
69.7
67.2
65.8
52.3
50.5
45.0
41.9
18.6
ppm
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20


File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA-F26) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
119
147
69
91
55
79
133
166
183
175
201
215
228
246
347
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
m/z
1.9E5
1.8E5
1.7E5
1.6E5
1.5E5
1.4E5
1.3E5
1.2E5
1.1E5
1.0E5
9.3E4
8.4E4
7.5E4
6.5E4
5.6E4
4.7E4
3.7E4
2.8E4
1.9E4
9.3E3
0.0E0

aba-f-26

7.26016

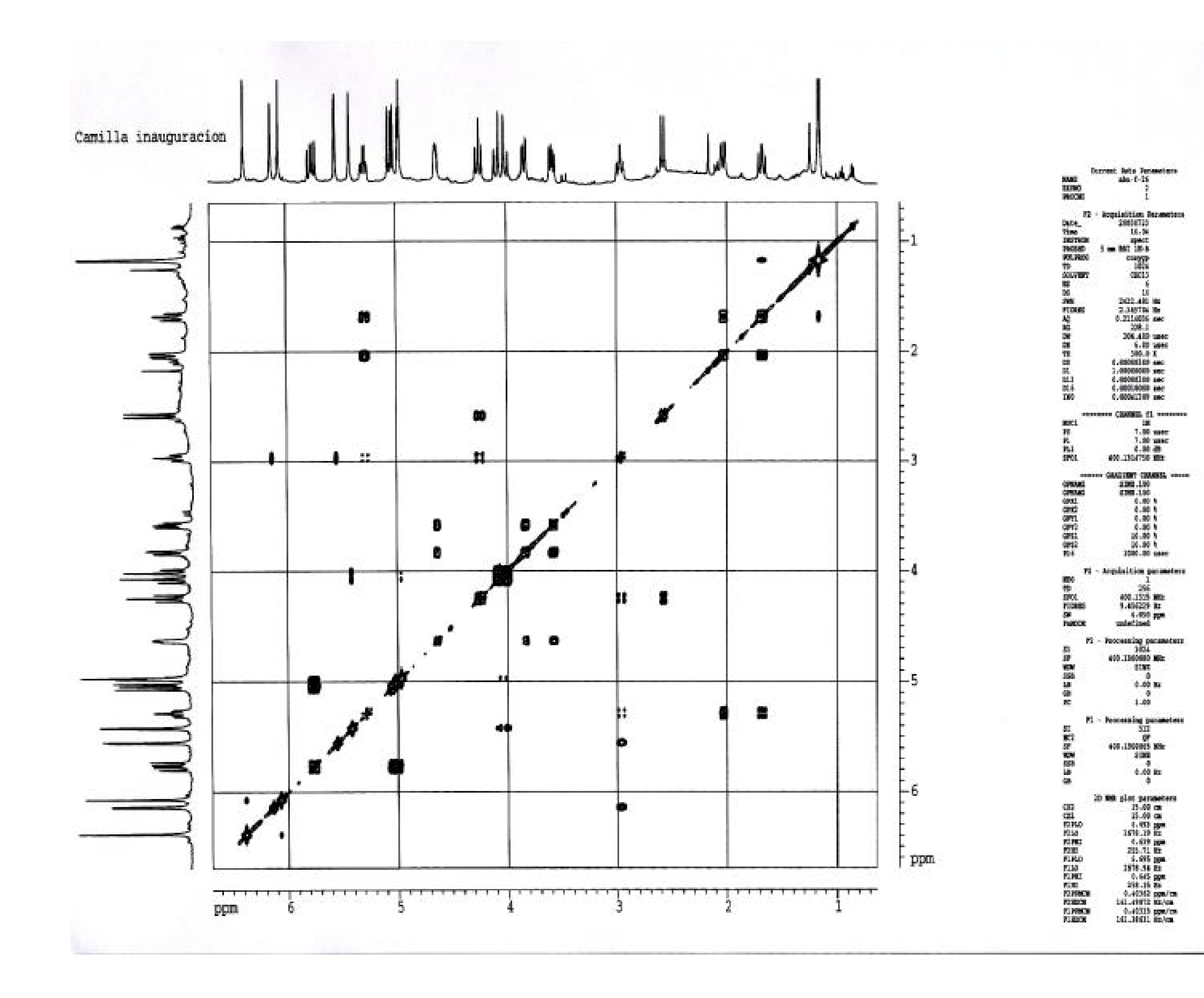
6.38078
6.13761
6.13013
6.06413
5.79723
5.77048
5.75378
5.72706
5.55130
5.54414
5.41557
5.31330
5.30303
5.28635
5.27605
5.25943
5.24917
5.06514
5.03843
5.01892
4.97536
4.96416
4.64341
4.63538
4.62727
4.61889
4.27001
4.24145
4.21293
4.09954
4.06526
4.01431
3.96017
3.84546
3.83579
3.81739
3.80886
3.59942
3.59090
3.58238
3.57143
3.56337
3.55442
2.98816
2.98103
2.96792
2.96089
2.95381
2.94081
2.93360
2.92644
2.62962
2.59353
2.56404
2.53471
2.50367
2.48006
2.45776
2.32176
2.17191
2.16583
2.10513
2.09767
2.08749
2.07884
2.07512
2.04993
2.03950
2.01742
2.00717
1.70747
1.67862
1.64812
1.29627
1.27828
1.24916
1.16772
0.95413
0.86652
0.84930

ppm

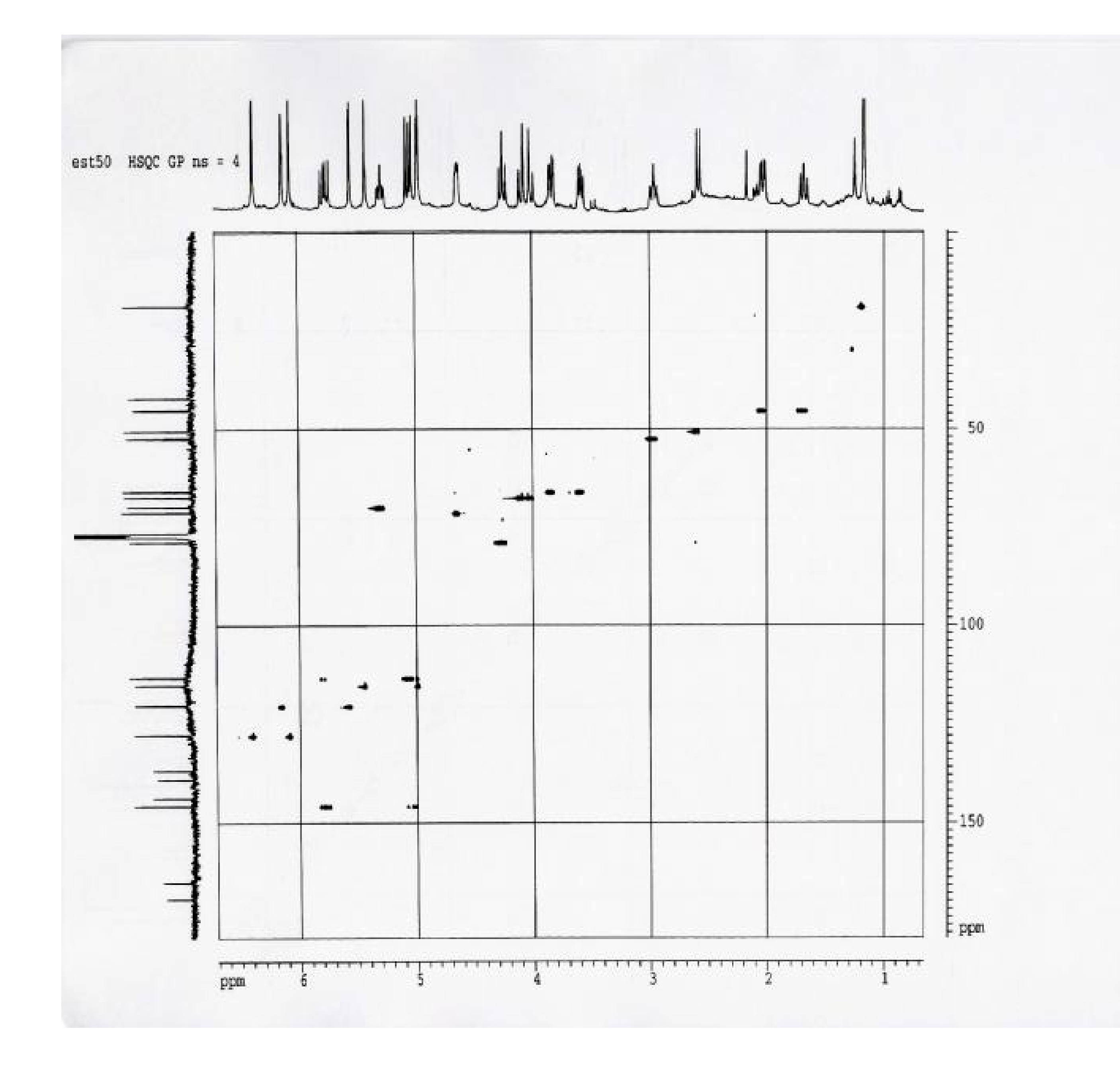
Integral

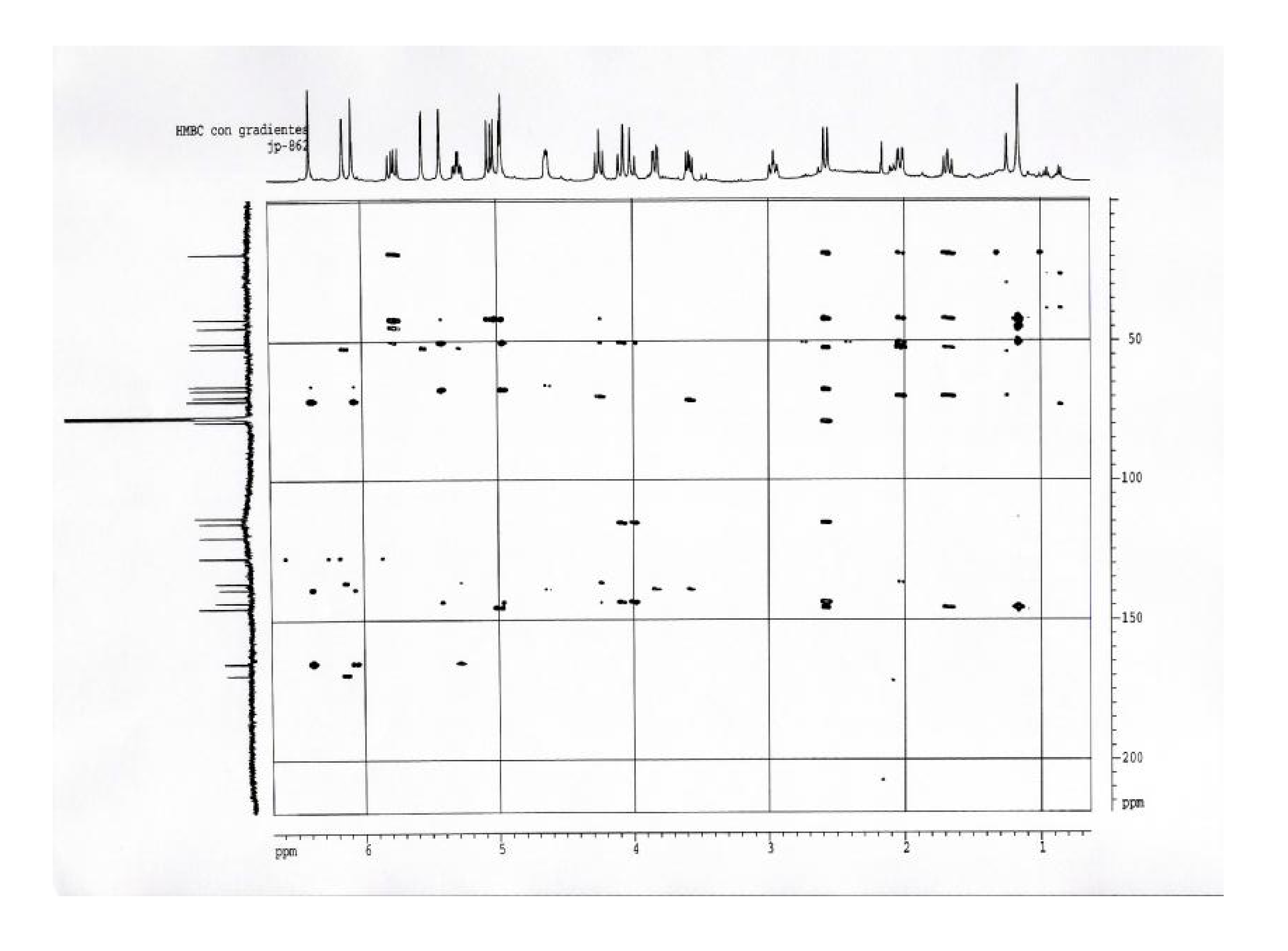
1.650
3.387
0.151
6.753
3.156
2.973
3.111
2.935
11.051
4.144
3.926
6.310
3.311
0.286
2.408
3.094
20.873
3.280
0.350
14.827
0.857
1.193

ppm 7 6 5 4 3 2 1



Camilla inauguracion
ppm
6
5
4
3
2
1
ppm


est50 HSQC GP ns = 4
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
ppm
Current Data Parameters
F2 - Acquisition Parameters
CHANNEL f1
CHANNEL f2
GRADIENT CHANNEL
F1 - Acquisition parameters
F2 - Processing parameters
F1 - Processing parameters
2D NMR plot parameters


HMBC con gradientes
jp-862
ppm
6
5
4
3
2
1
50
100
150
200
ppm

C	$\delta_{[ppm]}$	DEPT and HSQC (400 MHz)	HMBC with H (400 MHz)
1	145,5	CH	2, 2’, 5, 9’, 14
2	113,2	CH_2	14
3	115,2	CH2	5, 15, 15’
4	136,6	C	3, 3’, 5, 6, 15, 15’
5	50,4	CH	1, 3, 3’, 6, 9, 14, 15, 15’
6	78,7	CH	5
7	52,3	CH	5, 8, 9, 9’, 13, 13’
8	69,7	CH	6, 9, 9’
9	44,9	CH_2	1, 14
10	41,9	C	1, 2, 2’, 3, 3’, 5, 6, 9, 9’, 14
11	138,9	C	6, 8, 9, 13
12	169,4	C	13
13	120,2	CH_2	----
14	18,6	CH_3	1, 5, 9, 9’
15	67,3	CH_2	3, 3’, 5
16	165,2	C	8, 18, 18’
17	143,6	C	18, 18, 19, 20, 20’
18	127,6	CH_2	----
19	71,1	CH	18, 18’, 20’
20	65,8	CH_2	18, 18’, 19

Table(5-15). ^{13}C NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{26}$** (100 MHz, $CDCl_3$).

1H	$\delta_{[ppm]}$	Multiplicity	$J_{[HZ]}$	Coupling proton(s) † proton(s)
1	5,77	dd	10,7; 6,6	2, 2’
2	5,06	m		1, 2’
2’	5,02	m		1, 2
3	5,41	brs		15, 15’
3’	4,96	brs		15, 15’
5	2,57	d	11,4	6
6	4,23	t	11,4	5, 7
7	2,96	t	11,0	6, 8, 13, 13’
8	5,28	td	10,6; 4,0	7, 9, 9’
9	2,05	m		8, 9’
9’	1,67	dd	11,5; 12,1	8, 9, 14
13	6,13	d	2,6	7
13’	5,54	d	2,1	7
14	1,16	brs		9’
15	4,02	d	13,7	3, 3’, 15’
15’	4,02	d	13,7	3, 3’, 15
18	6,38	brs		18’
18’	6,06	brs		18
19	4,63	dd	3,3; 6,7	20, 20’
20	3,83	dd	3,3; 11,1	19, 20’
20’	3,57	dd	6,7; 11,1	19, 20

Table(5-16). ^1H NMR chemical shifts of compound **$ABAF_{26}$**(400 MHz, $CDCl_3$).

2.V..3 تشخيص المركب : $ABAF_{141}$

خواصه الإشعاعية

بنفسجي: (fluorescence)) λ=366 nm لونه تحت الأشعة فوق البنفسجية (

59 الطيف رقم: (طول الموجة بالنانومتر) (UV)نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية

الحزمة I	الحزمة II	المفاعلات
340	274	MeOH
327 عصابة جديدة عند 395	274	NaOH
357	298	$AlCl_3$
351	294	$AlCl_3$+HCl
367	273	$NaOA_C$
344	273	H_3BO_3

التحليل

اللون البنفسجي تحت الأشعة فوق البنفسجية دلالة على أن المركب فلافون أو فلافونول مستبدل في
نم بالنسبة للطيف المأخوذ في الميثانول تقود إلى أنه فلافون .340 في حدود I . الحزمة 3الوضع
(+45 I نلاحظ إزاحة باثوكرومية للحزمة MeOH مع طيف NaOHعند مقارنة الطيف المأخوذ بزيادة
.(OH) مشغول من قبل مجموعة هيدروكسيل حر ’4مع الزيادة في الشدة دلالة علىأن الموقع نم)
يحتوي على مجموعة 7 نم في نفس الطيف تدل على أن الموقع 327ظهور عصابة جديدة عند
.(OH)هيدروكسيل حر
تدل على MeOH مقارنة مع طيف ($AlCl_3$+HCl) نم) للطيف المأخوذ في 20الإزاحة الباثوكرومية (+
بالإضافة إلى وجود مجموعة أكسيجنية في الموقع5 في الموقع (OH)وجود مجموعة هيدروكسيل حر
.6
نجد إزاحة ضعيفة جدا دلالة على غياب أورتو) $AlCl_3$+HCl (و$AlCl_3$بمقارنة الطيف المأخوذ في
في الصيغة .OH
في الصيغة . ومنه نستنتج أن المجموعة OH فيؤكد غياب أورتو ($NaOAc+H_3BO_3$)أما طيف
ليست هيدروكسيلية . وبناءا على ذالك يمكننا كتابة الصيغة الجزيئية الأولية 6الأكسيجنية في الموقع
التالية:

يبين طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون RMN-^{1}H (الطيف رقم 60) الذي دونت نتائجه في الجدول (5-17). وجود مجموعة ميثوكسيل واحدة كما يبين وجود إشارتين خاصتين بنظام AB (J=8,9) بتكامل 2H لكل منهما ، هاتين الإشارتين مميزتين للحلقة B المستبدلة في الموقع 4'. كما يبين نفس الطيف وجود إشارتين أحاديتين بتكامل 1H لكل منهما عند δ=6,60 وδ=6,63 يمكن نسبهما إلى كل من H_3 وH_8 على الترتيب وذلك نظرا لما ورد في نتائج مطيافية UV . مجموعة هذه المعلومات تسمح بكتابة الصيغة التالية:

نتائج طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون RMN-^{1}H :

التعيينات الكيميائية	ثابت الإقتران J(HZ)	التكامل	التعددية	الإزاحة δ(ppm)
O-CH_3		3H	s	3,89
H_3		1H	s	6,60
H_8		1H	s	6,63
$H_{3'}$,$H_{5'}$	8,9	1H	d	6,96
$H_{6'}$,$H_{2'}$	8,9	1H	d	7,89

Table(5-17). ^{1}H NMR chemical shifts of compound **$ABAF_{141}$**(250 MHz, CD_3OH).

المدونة في الجدول61) الطيف رقم(وتدعم هذه الصيغة بنتائج طيف الكتلة بتصادم أيوني عالي الأداء خاصة بالأيون الجزيئي والمرافقة للصيغة الجزيئية (%100,00)300=*m/z* التي بينت قمة عند(5-18) بقية الشظايا المحصل عليها أعطت بعض المعلومات الخاصة بمواضع المستبدلات $C_{16}H_{12}O_6$المجملة.
.

تدل على أن المركب يحتوي على مجموعة ميثيل .$[M-15]^+$ القمة

تدل على وجود مجموعة هيدروكسيل .$[M-18]^{+\cdot}$القمة

ثنائية الهيدروكسيل أحادية الميثوكسيل A تبين أن الحلقة $[A_1-15-18]^+=149$ ، $[A_1-15]^+=167$:القمتان
.

أحادية الهيدروكسيل .B ، تبين أن الحلقة $B_1^{+\cdot}=118$:القمة

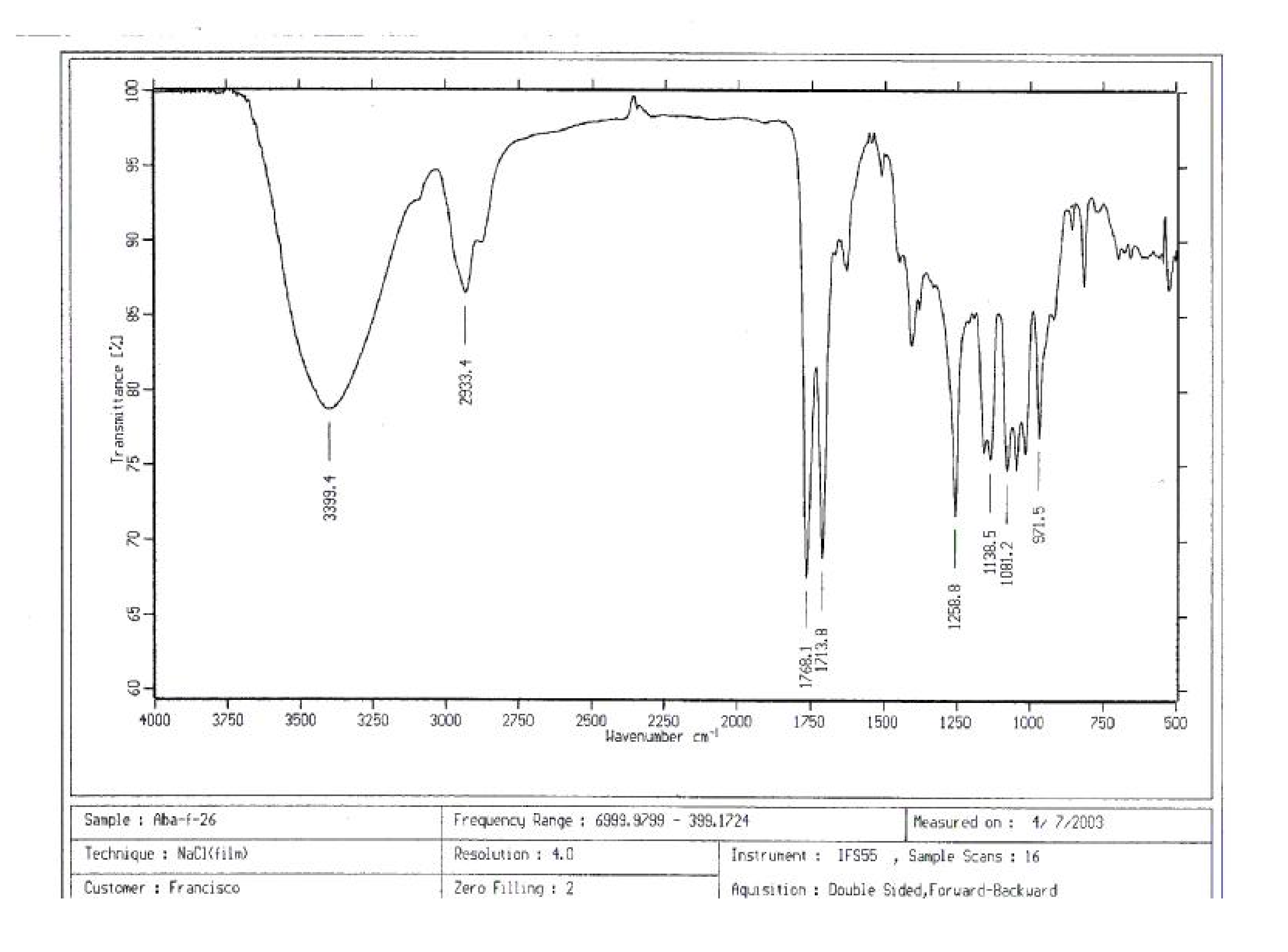
مجموعة هذه المعطيات تؤكد أن الصيغة المفصلة لهذا المركب هي:

Hispiduline
5,7,4'-trihydroxy 6-methoxy flavone) (

نتائج طيف الكتلةSM :

الشظية	*m/z*
$M^{+\cdot}$	300
$[M-1]^+$	299
$[M-15]^+$	285
$[M-18]^{+\cdot}$	282
$[M-1-28]^+$	271
$[M-15-28]^+$	257
$[A_1-15]^+$	167
$[A_1-15-18]^+$	149
B_1^+	119
$[B_1+1]^+$	118

الجدول(5-18) : نتائج طيف الكتلة للمركب $ABAF_{141}$


Transmittance [%]
Wavenumber cm-1
3399.4
2933.4
1768.1
1713.8
1258.8
1138.5
1081.2
971.5
Sample : Alba-f-26
Frequency Range : 6999.9799 - 399.1724
Measured on : 4/ 7/2003
Technique : NaCl(film)
Resolution : 4.0
Instrument : IFS55 , Sample Scans : 16
Customer : Francisco
Zero Filling : 2
Aquisition : Double Sided,Forward-Backward

aba-f-26

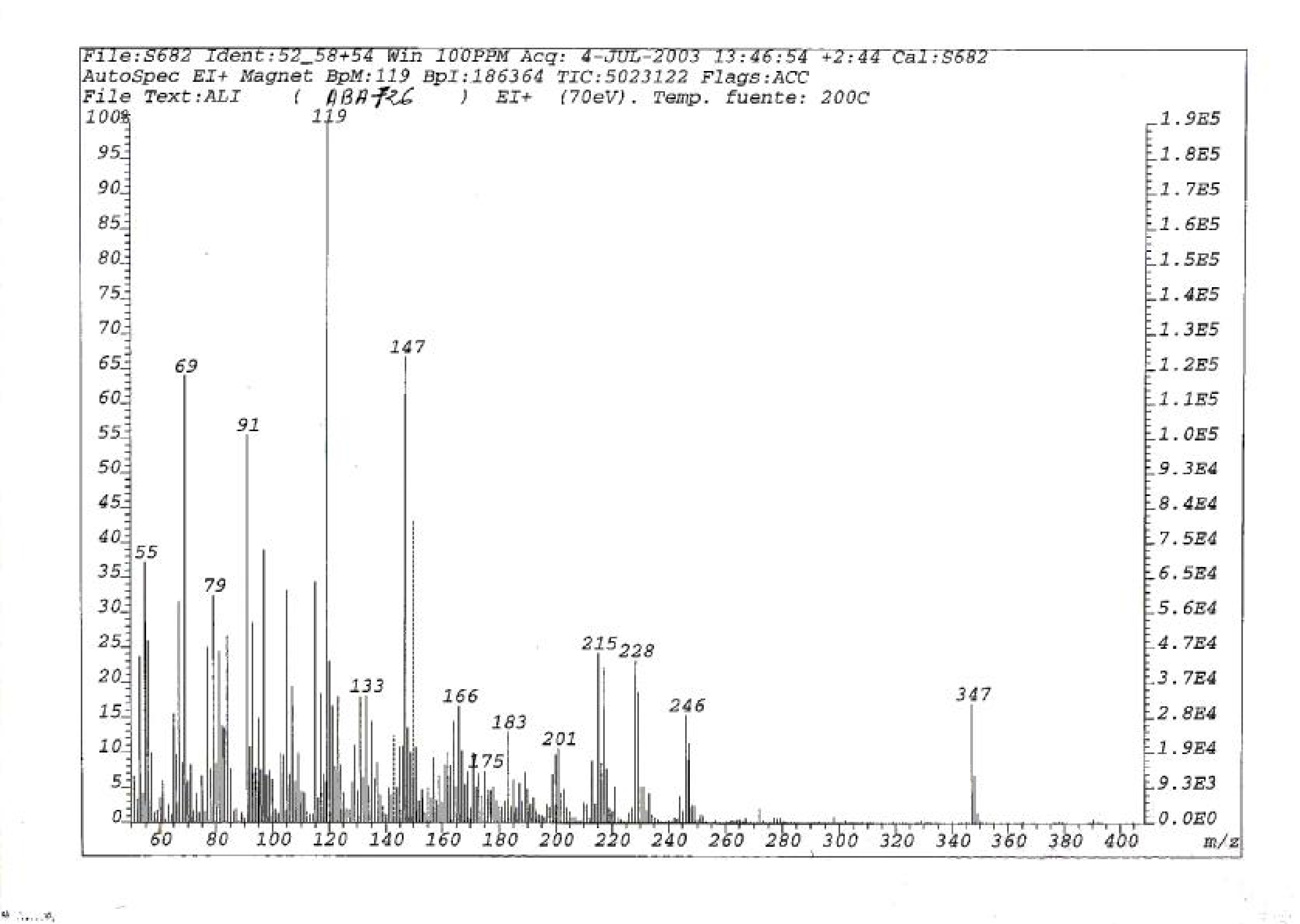
ppm

7.26016
6.38078
6.13761
6.13013
6.06413
5.79723
5.77048
5.75378
5.72706
5.55130
5.54414
5.41557
5.31330
5.30303
5.28635
5.27605
5.25943
5.24927
5.06654
5.03843
5.01892
4.97536
4.96416
4.64341
4.63538
4.62727
4.61889
4.27001
4.24145
4.21293
4.09954
4.06526
4.01431
3.96017
3.84546
3.83679
3.81739
3.80886
3.59942
3.59090
3.58238
3.57143
3.56337
3.55482
2.98816
2.98103
2.96792
2.96089
2.95381
2.94081
2.93360
2.92644
2.62962
2.59355
2.56404
2.53471
2.50367
2.48006
2.45776
2.32176
2.17191
2.16583
2.10513
2.09767
2.08749
2.07884
2.07512
2.04993
2.03950
2.01742
2.00717
1.70747
1.67862
1.64813
1.29627
1.27828
1.24916
1.16772
0.95413
0.86652
0.84930

Integral

1.650 3.387 0.753 6.753 3.156 2.973 3.111 2.935 11.051 4.144 3.926 6.310 3.311 0.286 2.608 3.094 20.873 3.280 0.350 14.827 0.857 6.193

7 6 5 4 3 2 1 ppm


File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA F26) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
55
69
79
91
119
133
147
166
175
183
201
215
228
246
347
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
m/z
1.9E5
1.8E5
1.7E5
1.6E5
1.5E5
1.4E5
1.3E5
1.2E5
1.1E5
1.0E5
9.3E4
8.4E4
7.5E4
6.5E4
5.6E4
4.7E4
3.7E4
2.8E4
1.9E4
9.3E3
0.0E0

2.V..4 تشخيص المركب : $ABAF_{142}$

خواصه الإشعاعية

بنفسجي: (fluorescence)) لونه تحت الأشعة فوق البنفسجية (λ=366 nm (

62 الطيف رقم: (طول الموجة بالنانومتر) (UV)نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية

المفاعلات	الحزمة II	الحزمة I
MeOH	267	333
NaOH	273 عصابة جديدة عند 393	325
$AlCl_3$ +HCl	275	341
H_3BO_3	268	342
$NaOA_C$	272	364

التحليل

اللون البنفسجي تحت الأشعة فوق البنفسجية دلالة على أن المركب فلافون أو فلافونول مستبدل في الوضع 3. الحزمة I في حدود 333. نم بالنسبة للطيف المأخوذ في الميثانول تقود إلى أنه فلافون.

عند مقارنة الطيف المأخوذ NaOH مع طيف MeOH نلاحظ إزاحة باثوكرومية للحزمة I بزيادة (+60 نم) مع الزيادة في الشدة دلالة على أن الموقع '4 مشغول من قبل مجموعة هيدروكسيل حر (OH).

ظهور عصابة جديدة عند 325 نم في نفس الطيف تدل على أن الموقع 7 يحتوي على مجموعة هيدروكسيل حر (OH).

الإزاحة الباثوكرومية (+49 نم) للطيف المأخوذ في ($AlCl_3$+HCl) مقارنة مع طيف MeOH تدل على وجود مجموعة هيدروكسيل حر (OH) في الموقع 5

بمقارنة الطيف المأخوذ في $AlCl_3$ و ($AlCl_3$+HCl) لا نجد أي إزاحة دلالة على غياب أورتو OH في الصيغة .

أما طيف ($NaOAc+H_3BO_3$) فيؤكد فعلا غياب أورتو OH في الصيغة . من مجموعة هذه النتائج يمكننا كتابة الصيغة التالية:

الذي دونت نتائجه في 63)الطيف رقم ($RMN-^1H$ يبين طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون
لكل منهما ، هاتين الإشارتين 2H بتكامل (J=8,9) AB وجود إشارتين خاصتين بنظام (5-19)الجدول
δ=6,60 . كما يبين نفس الطيف وجود إشارة أحادية عند 4' المستبدلة في الموقع Bمميزتين للحلقة
. UV وذالك إعتمادا على معطيات مطيافية H_3 يمكن نسبها إلى البروتون 1Hبتكامل
δ=6,45وδ=6,21 لكل منهما عند 1Hبتكامل (J=2,1) يبين كذالك نفس الطيف وجود إشارتين ثنائيتين
. مجموعة UV على الترتيب وذالك نظرا لما ورد في نتائج مطيافية H_8 وH_6يمكن نسبهما إلى كل من
هذه المعلومات تقود إلى الصيغة التالية:

$RMN-^1H$ نتائج طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون :

التعيينات الكيميائية	J(HZ) ثابت الإقتران	التكامل	التعددية	δ(ppm) الإزاحة
H_6	2,1	1H	d	6,21
H_8	2,1	1H	d	6,45
H_3		1H	s	6,60
$H_{3'}$,$H_{5'}$	8,9	1H	d	6,95
$H_{6'}$,$H_{2'}$	8,9	1H	d	7,87

Table(5-19). ^1H NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{142}$**(250 MHz, CD_3OH).

المدونة في الجدول64)الطيف رقم (وتدعم هذه الصيغة بنتائج طيف الكتلة بتصادم أيوني عالي
خاصة بالأيون الجزيئي والمرافقة للصيغة الجزيئية (100,00%)m/z=270التي بينت قمة عند (5-20)
. بقية الشظايا المحصل عليها أعطت بعض المعلومات الخاصة بمواضع $C_{15}H_{10}O_5$المجملة
المستبدلات .

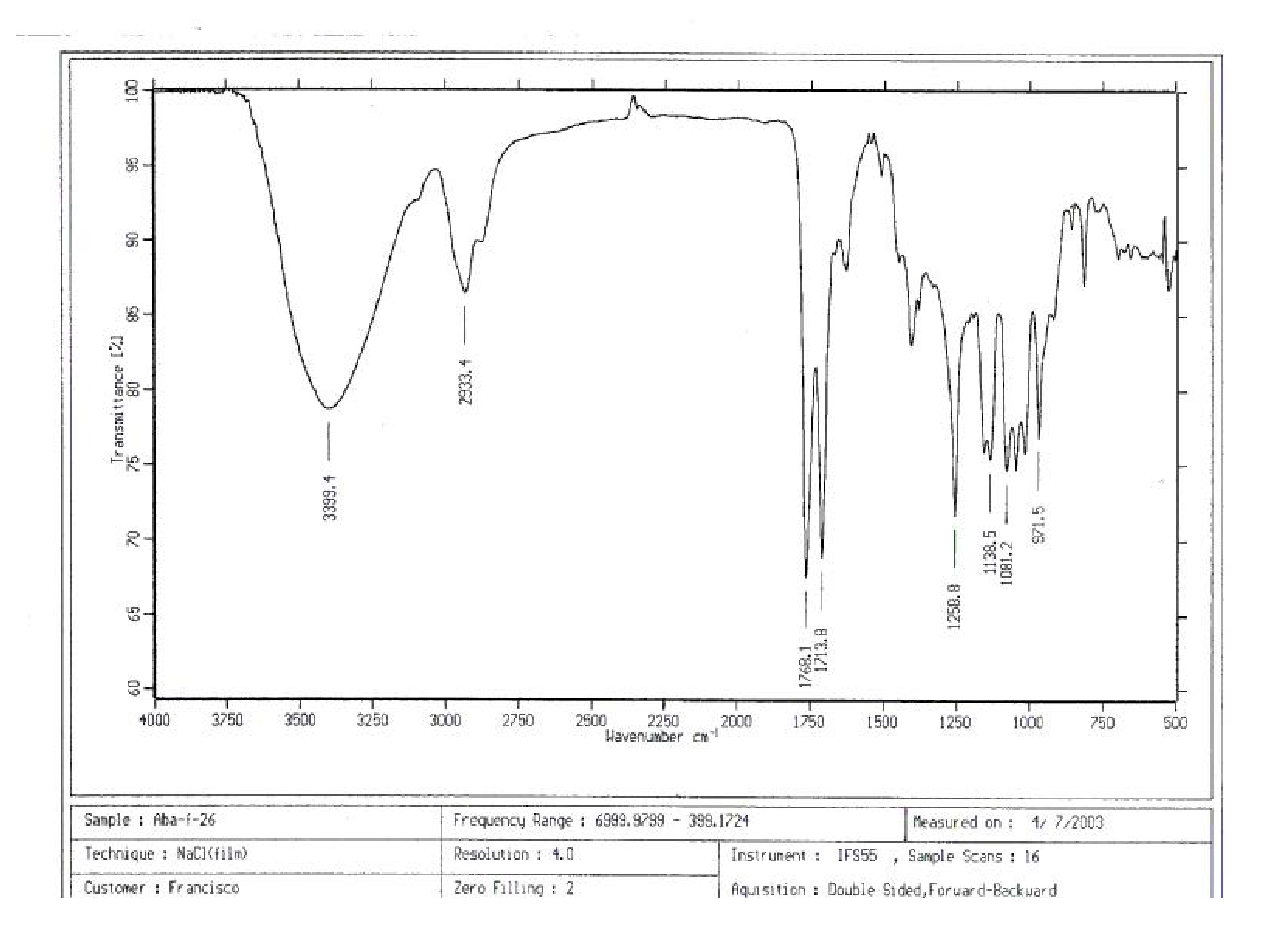
القمة: $[A_1+H]^+$=153 تدل على أن الحلقة A ثنائية الهيدروكسيل ، كما أن عدم ظهور القمتان : $[A_1-15]^+$
$[A_1-15-18]^+$ دلالة على أن الحلقة A فعلا لا تحتوي على مجموعة ميثوكسيل .
القمتان: B_2^+=121 ، $B_1^{+\cdot}$=118 تبين أن الحلقة B أحادية الهيدروكسيل.
مجموعة هذه المعطيات تؤكد أن الصيغة المفصلة لهذا المركب فعلا هي:

Apigénine (5,7,4'-trihydroxy flavone)

SMنتائج طيف الكتلة :

الشظية	m/z
$M^{+\cdot}$	270
$[M-1]^+$	269
$[M-28]^+$	242
$[M-1-28]^+$	241
$[A_1+H]^+$	153
$B_1^{+\cdot}$	118
B_2^+	121

الجدول (5-20) : نتائج طيف الكتلة للمركب $ABAF_{142}$


Transmittance [%]
100
95
90
85
80
75
70
65
60
3399.4
2933.4
1768.1
1713.8
1258.8
1138.5
1081.2
971.5
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
2250
2000
1750
1500
1250
1000
750
500
Wavenumber cm-1
Sample : Alba-f-26
Frequency Range : 6999.9799 - 399.1724
Measured on : 4/ 7/2003
Technique : NaCl(film)
Resolution : 4.0
Instrument : IFS55 , Sample Scans : 16
Customer : Francisco
Zero Filling : 2
Aquisition : Double Sided,Forward-Backward

aba-f-26

ppm

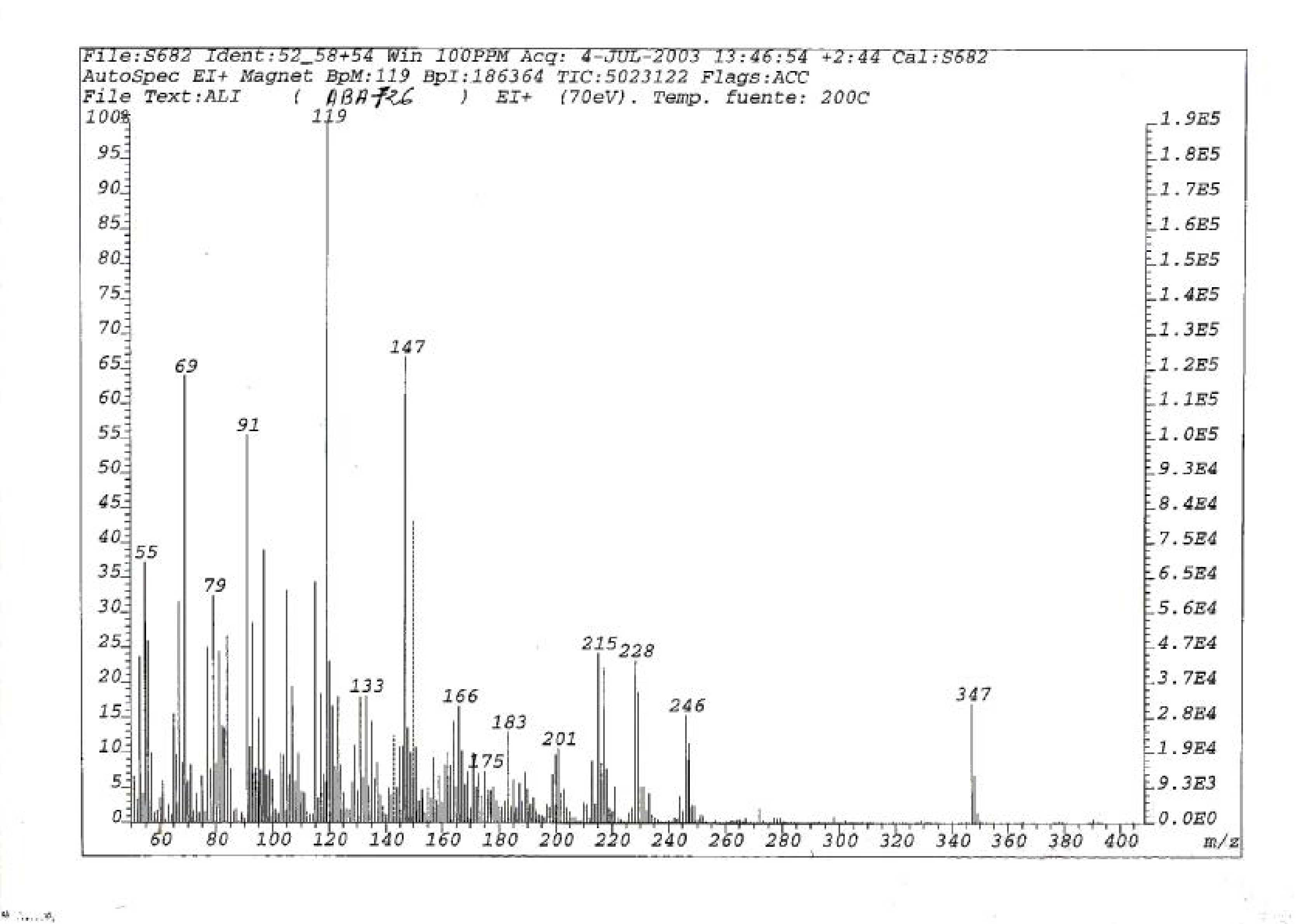
7.26016

6.38078
6.13761
6.13013
6.06413
5.79723
5.77048
5.75378
5.72706
5.55130
5.54414
5.41557
5.31330
5.30303
5.28635
5.27605
5.25943
5.24927
5.06534
5.03843
5.01892
4.97536
4.96416
4.64341
4.63538
4.62727
4.61889
4.27001
4.24145
4.21293
4.09954
4.06526
4.01431
3.98017
3.84546
3.83579
3.81739
3.80886
3.59942
3.59090
3.58238
3.57143
3.56337
3.55442
2.98816
2.98103
2.96792
2.96089
2.95381
2.94081
2.93360
2.92644
2.62952
2.59353
2.56404
2.53471
2.50367
2.48006
2.45776
2.32176
2.17191
2.16583
2.10513
2.09767
2.08749
2.07884
2.07512
2.04993
2.03950
2.01742
2.00717
1.70747
1.67862
1.64813
1.29627
1.27828
1.24916
1.16772
0.95413
0.86652
0.84930

Integral

1.650
3.387
0.151
6.753
3.156
2.973
3.111
2.935
11.051
4.144
3.926
6.310
3.311
0.286
2.408
3.094
20.873
3.280
0.350
14.827
0.857
1.193

ppm 7 6 5 4 3 2 1


File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA F26) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
119
147
69
91
55
79
133
166
183
175
201
215
228
246
347
m/z

2.V..5 تشخيص المركب : $ABAF_{222}$

يبين أن المركب يتكون من (5-21)الذي دونت نتائجه في الجدول 65) الطيف رقم($(RMN-^{13}C)$طيف
ذرات كربون .10

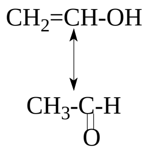
يبين (5-21) الذي دونت نتائجه في الجدول 65)الطيف رقم (DEPT 135 et 90)أطياف تجارب
) مجموعات ميثيلين3، $(1CH_3)$ δ=56,1وجود مجموعة ميثيل واحدة متصلة بذرة أكسجين عند
و δ=103,6 إيثيلينية عند (2CH) ، مجموعتي ميثين δ=62,0واحدة منها مؤكسجة عند ($3CH_2sp^3$
، δ=144,8 ذرات كربون رباعية كلها إيثيلينية ، ثلاثة منها مؤكسجة عند 4يؤكد وجود و δ=108,7
δ=147,5 و δ=148,7.

الذي دونت نتائجه في 66)الطيف رقم ($RMN-^1H$يبين طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون
وجود مجموعة ميثوكسيل واحدة كما يبين نفس الطيف إشارتين عريضتين تدل على (5-22)الجدول
مميزة لبروتونات حلقة عطرية مجاورة δ=6,28 و δ=6,42 لكل منهما عند 1Hتزاوج ميتا بتكامل
لمستبدل مانح في الموقع أرتو(فعل ميزوميري) . بالإضافة إلى ثلاثة إشارات أخرى كل منها بتكامل
متصلة (CH_2O-) يمكن نسبها إلى المجموعة J=6,8 على شكل إشارة ثلاثية δ=3,64 إحداها عند 2H
مما يدل على أن هذه J=6,8 على شكل إشارة خماسية δ=1,83 التي تظهر عند CH_2بمجموعة
. J=6,8 على شكل إشارة ثلاثية δ=2,56 التي تظهرعند CH_2الأخيرة هي كذالك متصلة بمجموعة
وحلقة عطرية زيادة عن مجموعة ميثوكسيل $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ هذه المعطيات تبين وجود السلسلة
الأخيرة فيمكن لهذه السلسلة أن تكون متصلة مباشرة بالحلقة CH_2. وحسب الإزاحة الكيميائية ل
العطرية .

خاصة بالأيون m/z=198 قمة عند 67)الطيف رقم((SMIE)يعطي طيف الكتلة بتصادم إلكتروني
التي يقود إلى وجود أربعة وحدات عدم التشبع مما $C_{10}H_{14}O_4$ مرافقة للصيغة المجملة $M^{+\cdot}$الجزيئي
يؤكد وجود الحلقة العطرية . أما المستبدلات فلا يمكن أن تكون إلا السلسلة المذكورة أعلاه ، مجموعة
الميثوكسيل و ثلاثة مجموعات هيدروكسيل إحداها محمولة من قبل إحدى ذرات كربون السلسلة .

فحص هذا الطيف يعطي:

مرافقة لشظية ناتجة عن إعادة ترتيب ماك لفرتي m/z=154 القمة -
بفقدان الجزيئ (Mac Lafferty)



مما يؤكد وجود السلسلة المتكونة من ثلاثة ذرات كربون السابقة مع وجود بروتون في الموقع أورتو بالنسبة لها . وعليه يمكن إقتراح الصيغتين

II I

أن الإزاحة الكيميائية للبروتونين العطريين متقاربة لكنها غير متساوية مما يبين طيف RMN-^{1}H كما يعني أن البروتونين كل منهما مجاور لمجموعة أكسجينية واحدة وهذا ما يلغي الصيغة II. و من جهة أخرى لابد أن تكون المجموعتين الأكسجينيتين المجاروتين للبروتونين مختلفتين وإلا فإن البروتونين العطريين يصبحا متكافئين ومنه تكون الصيغة المفصلة لهذا المركب هي:

3-(3-methoxy 4,5-dihydroxyphenyl)-propan-1-ol

هذه النتيجة تتماشى مع النتائج البيبليوغرافية المعروفة على المركبات عند مراحل الميثابوليزم الثانوي حيث هذا المركب فصل من قبل [164].

وفق الألية التالية (Mac Lafferty) يمكننا توضيح إعادة ترتيب ماك لفرتي :

CH2=CH-OH

CH3-C-H
O

m/z=154

- القمة m/z=153 مرافقة للشظية

حسب الميكانيكية التالية (rupture benzylique) الناتجة عن تكسيرة بنزيلية :

+ $^{\bullet}CH_2-CH_2-OH$

m/z=153

- القمة m/z=167 مرافقة للشظية

وفق الألية التالية (rupture inductive) الناتجة عن تكسيرة تحريضية :

m/z=167

- القمة m/z=135 مرافقة للشظية

H
MeO
CH_2
HO
+
H
OH

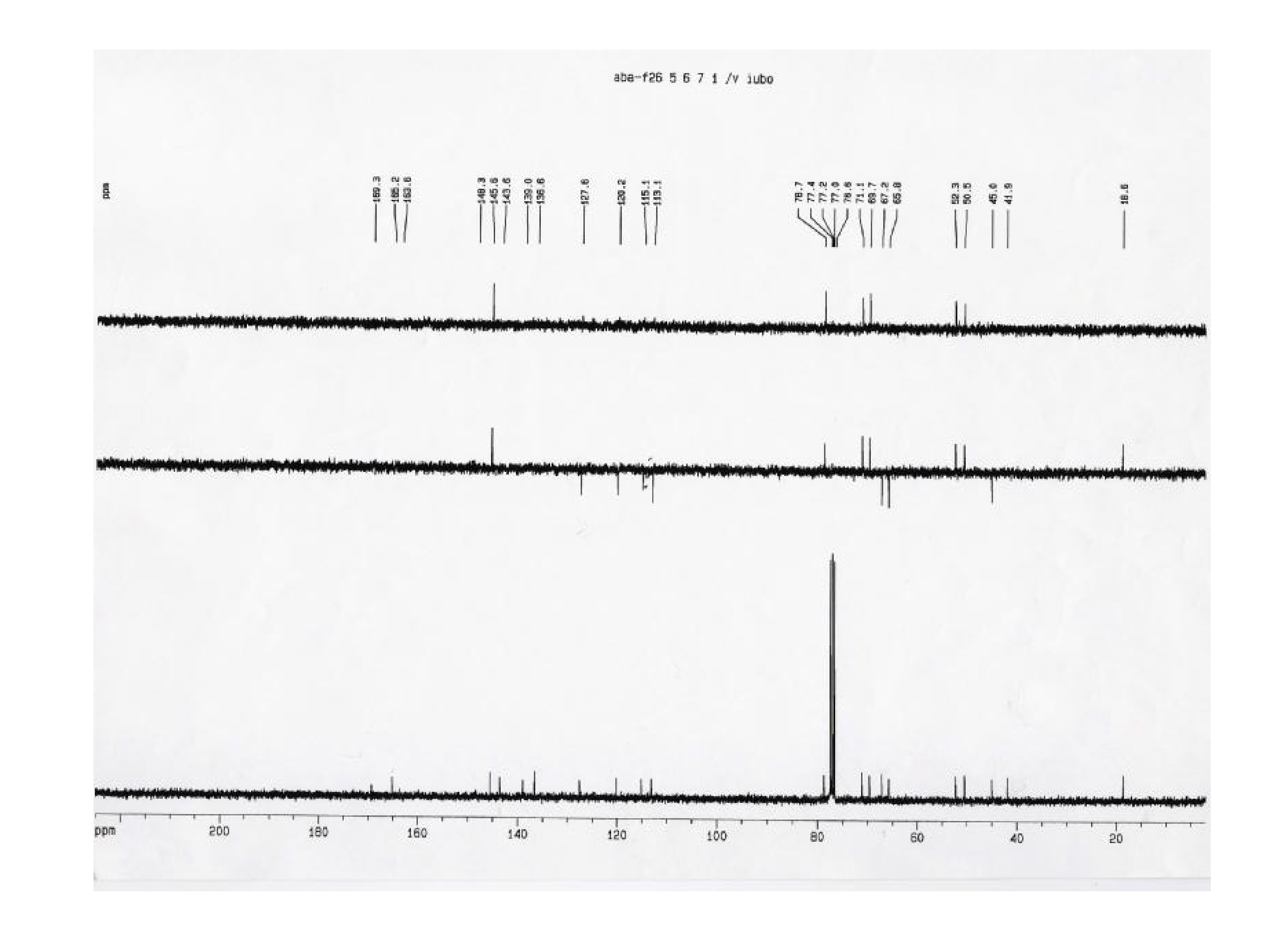
مما يؤكد أن الحلقة فعلا تحتوي على مجموعة هيدروكسيل .H_2Oوذالك بفقدانها لجزيئ
فهي كلها تؤكد وجود حلقة عطرية متعددة *m/z*=77 و *m/z*=92 ، *m/z*=107 ، *m/z*=122القمم
المستبدلات.

C	$\delta_{[ppm]}$	DEPT (300 MHz)
1	62,0	CH_2
2	32,0	CH_2
3	34,3	CH_2
1’	114,3	C
2’	103,6	CH
3’	144,8	C
4’	148,7	C
5’	147,5	C
6’	108,7	CH
OMe	56,1	CH_3

Table(5-21). ^{13}C NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{222}$** (75MHz, $CDCl_3$+CD_3OH).

1H proton(s)	$\delta_{[ppm]}$	Multiplicity	$J_{[HZ]}$
1	3,64	t	6,8
2	1,83	quintuplet	6,8
3	2,56	t	6,8
2’	6,42	brd	
6’	6,28	brd	
OMe	3,80	s	

Table(5-22). ^{1}H NMR chemical shifts of compound **ABAF$_{222}$**(300 MHz, $CDCl_3$+CD_3OH).



aba-f26 5 6 7 1 /v iubo
169.3
165.2
163.6
148.3
145.6
143.6
139.0
136.6
127.6
120.2
115.1
113.1
78.7
77.4
77.2
77.0
76.6
71.1
69.7
67.2
65.8
52.3
50.5
45.0
41.9
18.6
ppm
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20

aba-f-26

ppm

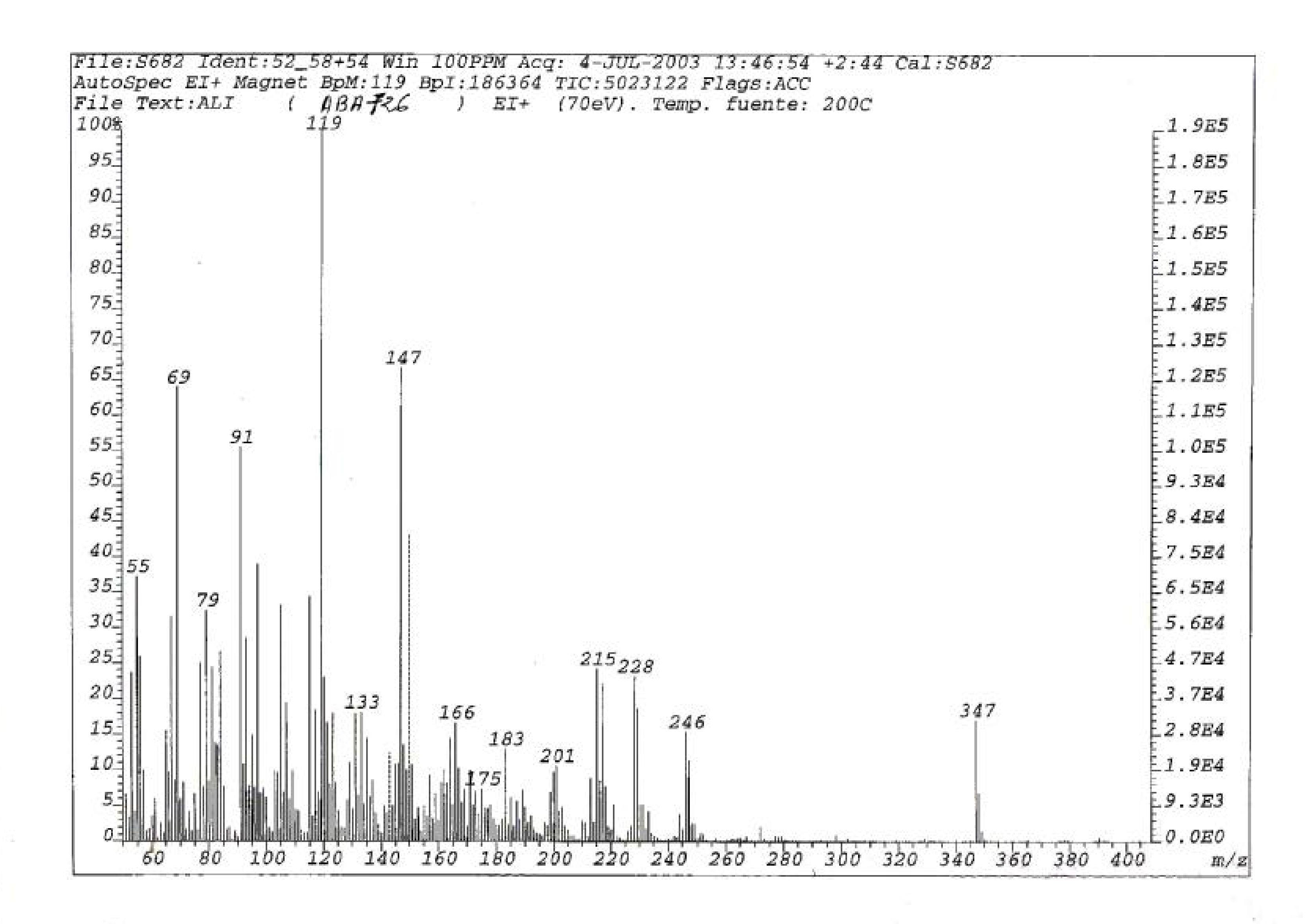
7.26016

6.38078
6.13761
6.13013
6.06413
5.79723
5.77048
5.75378
5.72706
5.55130
5.54414
5.41557
5.31330
5.30303
5.28635
5.27605
5.25943
5.24927
5.06534
5.03843
5.01892
4.97536
4.96416
4.64341
4.63538
4.62727
4.61889
4.27001
4.24145
4.21293
4.09954
4.06526
4.01431
3.98017
3.84546
3.83679
3.81739
3.80886
3.59942
3.59090
3.58238
3.57143
3.56337
3.55442
2.98816
2.98103
2.96792
2.96089
2.95381
2.94081
2.93360
2.92644
2.62952
2.59353
2.56404
2.53471
2.50367
2.48006
2.45776
2.32176
2.17191
2.16583
2.10513
2.09767
2.08749
2.07884
2.07512
2.04993
2.03950
2.01742
2.00717
1.70747
1.67862
1.64813
1.29627
1.27828
1.24916
1.16772
0.95413
0.86652
0.84930

Integral

1.650
3.387
0.151
6.753
3.156
2.973
3.111
2.935
11.051
4.144
3.926
6.310
3.311
0.286
2.408
3.094
20.873
3.280
0.350
14.827
0.857
1.193

ppm 7 6 5 4 3 2 1


File:S682 Ident:52_58+54 Win 100PPM Acq: 4-JUL-2003 13:46:54 +2:44 Cal:S682
AutoSpec EI+ Magnet BpM:119 BpI:186364 TIC:5023122 Flags:ACC
File Text:ALI (ABA726) EI+ (70eV). Temp. fuente: 200C
100%
55
69
79
91
119
133
147
166
175
183
201
215
228
246
347
m/z

الخاتمة

كما أشرنا في بداية هذا البحث فإن هدفنا الرئيسي كان التعرف على نواتج الأيض الثانوي خاصة اللاكتونات السيسكوي تربينية لنبات *Centaurea acaulis* و *Centaurea maroccana.*

حيث عرضنا بعض الهياكل للاكتونات السيسكوي تربينية و كذا الإصطناع الحيوي لها كما أشرنا إلى أحدث الطرق للإصطناع الكلي للسيسكوي تربينات اللاكتونية .

سمح لنا هذا العمل زيادة عن معرفة مختلف أنواع السيسكوي تربين لاكتون وأهميتها من ناحية الفعالية البيولوجية ، فصل وتحديد الصيغ البنيوية لإحدى عشرة مركبا في حالتها الطبيعية ، حيث عزل من نبات *Centaurea acaulis* ستة مركبات من نوع السيسكوي تربين لاكتون تتميز بتنوعها إذ تتمثل في ثلاثة قايانوليدات مشتقة من مركب zaluzanine D هي :

14-chloro 10β-hydroxy-10(14)-dihydro zaluzanine D مع العلم أن هذا المركب جديد ولم يذكر في البيبليو غرافيا من قبل ، zaluzanine D و kandavanolide الذي يفصل لأول مرة من جنس القنطريون (*Centaurea*) هو كذالك بدوره β-cyclocostunolide و santamarine بالإضافة إلى أوديسمانوليديين هما costunolide وجيرماكرانوليدا هو (*Centaurea*) يعزل لأول مرة من جنس القنطريون هوأيضا جديد بالنسبة لجنس القنطريون (*Centaurea*).

أما نبات *Centaurea maroccana* فقد أعطى خمسة مركبات منها إثنين من نوع السيسكوي تربين لاكتون أحدهما جيرماكرانوليدا هو cnicine والثاني إليمانوليدا هو :

5Hα,6Hβ,7Hα,–15–hydroxy-8α-(1',2'-dihydroxyethyl)-acryloxy-elema-1(2),3(4),11(13)-trien-6,12-olide

فلافونيديين أجليكونيين هما hispiduline و apigénine، ومركب عطري متعدد المستبدلات هو 3-(3-methoxy 4,5-dihydroxyphenyl)-propan-1-ol

أعتمدنا في فصل هذه المركبات على التقنيات الكروماتوغرافية بأنواعها المختلفة (كروماتوغرافيا العمود وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة) . وتمت تنقية المركبات المفصولة بالكروماتوغرافيا المتكررة وإعادة البلورة

كما تم تحديد البنى الجزيئية المفصلة للمركبات المنقية بإستعمال الطرق الفيزيائية: مطيافية إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية (UV)، مطيافية إمتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) ، مطيافية الكتلة عالية الأداء (SM) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي RMN-^{1}H ، RMN-^{13}C و RMN. ثنائي البعد)

BIBLIOGRAPHIE

المراجع

[1] A. Engler; Syllabus der pflanzen Familien, 1964, 2, 488-497.
[2] V. H. Heyood, J. B. Harborne, An overture to the Compositae In Biology and Chemistry of the Compositae ", 1977, 1, 1-20.
[3] F. Bohlmann, S. Postulka and Ruhnke, Chem. Ber. 1988, 91, 462-1656.
[4] F. Bohlmann, K. M. Rode and C. Zdero, Chem. Ber. 1966, 99, 3544-51.
[5] R. S alguers, C.R. Soc. Biol., 1958, 83, 393-400
[6] J. M. Viguera, J. Sanchez and I. Sanchez, Grassas yaceites, 1964, 15, 181-84.
[7] Z. F. Ah, F. M. Hamouda, A. M. Rizk and I. Ismail, Planta Med., 1970, 18, 227-231.
[8] M. S. Karawya and Coll; Egypt Pharmascie, 1975, 16 (4), 429-444.
[9] M. Picher, T. Savane and T. J. Ampara, J. Nat. Prod., 1984, 47(1), 184-185.
[10] L. P. Christensen and L. Jorgen, Phytochemistry, 1991, 30, 2663-65.
[11] J. F. Gonnet, These de Doctorat, Lyon 1989.
[12] I. Fernandez, B. Garcia, F. J. Grancha and J. R. Pedro, Phytochemistry, 1989, 28, 2405.
[13] B. N egrete et Coll, Plantes Med. et Phytothérapie, 1987.
[14] R. Riberau-Gayon, les composes phenoliques des vegetaux Dunod, Paris, 1968.
[15] K. Kamanzi et J. Raynaud, Plantes Med. et Phytothérapie, 1976, 10, 78-84.
[16] B. Drodz, DISS. Pharm. Pharmacol. 1967, 19, 223-225.
[17] A. G. Gonzalez, J. M. Artega ,J. Bermejo and J. L. Breton, Anales Soc. Esp. Fis. Quim., 1971, 67, 1243-1244.
[18] S. Okzuz and H. Ayyldiz, Phytochemistry, 1986, 25(2), 535-537.
[19] B. Maurizio and H. Warner, Phytochemistry, 1988, 27 (6), 1873-75
[20] P. Quezel and S. Santa, Nouvelle flore d'algérie et des régions désertiques meridionales.Tome II, 1963.
[21] M. Monya and G. Racz, Plantes Med. et Phytothérapie, 1974, 8(2), 126 - 133 .
[22] K. Kamanzi, thèse de doctorat, 1979.
[23] J. L. Massot, M. N. Bertran et T. Adzet; Plantes Med. et Phytothérapie, 1979, 8(1), 41-45.
[24] R. E. Negrette, N. Backhouse, B. Bravo, S. Eraso, R. Garciaet S. Avendano, Plantes Med. et Phytothérapie, 1987, 21((2) 168-172.
[25] K. Kamanzi, B. Voirin, J. Raynaud, Plantes Med. et Phytothérapie, 1983, 17(1), 52-56.
[26] K. Kamanzi, J. Raynaud, B. Voirin, Plantes Med. et Phytothérapie, 1983, 17(1), 47-51.
[27] R. E. Negrette, L. Laiorre, N. Backhouse, R. PesaESA, C. Delaporte, Plantes Med. et Phytothérapie, 1988, 22(1), 1-10.
[28] L. Beranger-Beausquesne, M. Pinlkas, M. Torck, Les plantes dans la thérapeutique moderne. 1975, Ed . Maaloine.
[29] F. Beltran, J. M. Viguera and A. Casabuena, Farmacognosia, 1950, 10, 197-215.
[30] S. Akkal, F. Benayache, S. Benayache and M. Jay; Flavonids from *centaurea incana*, Biochemical systematics and Ecology, 1997, 4, 361.
[31] R. Bencherait; Thèse de Magister 1989, Constantine.
[32] K Medjroubi, These de Magistere 1991, Constantine.

[33] F. Benayache, S. Benayache, K. Medjroubi, G. Massiot, P. Aclinou, B. Drodz and G. Nowak, Phytochemestry, 1992, 31(12), 4359-4360.
[34] K. Medjroubi, F. Benayache, S. Benayache, S. Akkal,N. Khalfallah and P. Aclinou, Guaianolide from *Centaurea musimomum*, Phytochemistry, 1997, 45(7), 1449.
[35] J. G. Platas, C. Ruiz-Pérez, A. G. Ganzalez, J. Bermejo and K. Medjroubi, 4β,15-dihydro-3-dehydrosolstitialin A, Acta Cryst, 1999, 55,1837.
[36] G. Athmani, S. Benayache, F. Benayache, H. Dendoughi, M. Jay, J. Sac. Alger. Chem, 1998, 8(1), 29-36.
[37] K. Medjroubi, N. Bouderdara, F. Benayache, S. Akkal, E. Seguin and F. Telliquin, Sesquiterpene lactones of *Centaurea nicaensis*, Chemistry of natural compounds, 2003, 39(5), 506 .
[38] S. Akkal, F. Benayache, S. Benayache, K. Medjroubi, M.Jay, F.Tillequin and E.Seguin, New flavone glycoside from, Centaurea furfuracea, Fitoterapia, 1999, 70, 368-370.
[39] S. Delouche. Thèse de Magister 2003, Constantine.
[40] C. Boubekri Thèse de Magister 2003, Constantine.
[41] R.Benakcha , Thèse de Magister 2001, Constantine.
[42] N. Mezache ,Thèse de Magister 2002, Constantine..
[43] K. Medjroubi, F. Benayache, S. Benayache, S. Akkal, M. Kaabeche, F.Tillequin and E.Seguin, Eudesmanolide form *Centaurea granata*, Phytochemistry, 1998, 49(8), 2425.
[44] A. Bentamene, Thèse de Magister1997, Constantine.
[45] S. Akkal, F. Benayache, A. Bentamene, K. Medjroubi, E. Seguin and F. Telliquin, Flavonoid aglyconee from *Centaurea napifolia*, Chemistry of natural compounds, 2003, 39(2), 219-220.
[46] P. Aclinou, A. Boukerb, J. Bouquant, G. Massiot et L. Le men-olivier, Plantes des Aures : Constituants des Racines de *Centaurea incana*, Plantes Med. et Phytothérapie, 1982, 303-309.
[47] G. Massiot, L. Le Men-Olivier, J. Bouquant,A. Madaci, A. Mahmoud, P. Aclinou, M. Chopova, Phytochemistry, 1986, 25, 251-261.
[48] J. Jukupovic, Y. Jia, V. P. Pathak,F. Bohlmann and R. M. King, Planta Med. 1986, (5), 399-401.
[49] M. S. Karawya, S. H. Hilel, M. S. Hifnawy, S. Seham and Hawaiy, J. Pharm. Sci., 1975, 16 (4), 429-444.
[50]B. Drozdz, (1967) Dissertation Pharm. Pharmacol. (Poland), 20, 93.
[51]R. Vanhaelen- Faster and M. Vanhaelen, Planta Med. 1976, 29, 179.
[52] J. L. Massiot, M. N. Bertran, T. Adzet; Plantes Méd. et phytothérapie 1979, 12(1), 41.
[53] A. G. Gonzalez, J. Bermejo, I. Cabrera and G. M. Massanet, Anales de quimica,1973, 70, 74.
[54] L. H. Fikenscher, R. Hegnauer and H.W.L. Ruijgrok, Planta Med, 1980, 40, 202-211.
[55] M. T. Pischen, E. Seoane, A. Tortajada, Phytochemistry, 1984, 23, 9.
[56] M. L. Cardona, L. Fernandez, J. R. Pedro and B. Perez, Phytochemistry, 1991, 30(7) 2331-2333.
[57] M. L. Cardona, L. Fernandez, J. K. Pedro and R. Vidal, Phytochemistry, 1992, 31(10), 3057-3059.
[58] J. A. Marco, J. F. Sanz, F. Snacenon, A. Susnna, A. Rustalyan and M. Saberi; Phytochemistry, 1992, 31(10), 3527-3530.
[59] M. Wlodzimierz and G. Nowak, Phytochemistry, 1993, 32(1), 204-205.
[60] R. E. Negrette, N. Backhouse, P. Prieto, H. Majias, B. K. Cassels, R. C. Camargo and E. Brettmaier; Plantes Med. et Phytothérapie, 1989, 24(4), 293-304.
[61] L. Fernandez, B. Garcias, F. Jgrancha and J. R. Pedro; Phytochemistry, 1989, 28(9), 2405-2409.

[62] L. P. Christensen and L. Jorgen, Phytochemistry, 1991, 30(10), 3289-3292.
[63] V. Vajs, N. Todorovic, M. Ristic, V. Tesevic, B. Todorovic, P. Janackovic, P. Marin, S. Milosavljevic, Guaianolides from *Centaurea nicolai*: antifungal activity. Phytochemistry, 1999, 52, 383-386.
[64] J. Bruneton, Pharmacognosis et Phytochimie des Plantes Medicinales Technique et documentation-Lavoisier, 1993.
[65] A. K. Picman, Biological Activities of sesquiterpene lactones, Biochem.System. Ecol, 1986, 14, 255-281.
[66] F. C. Seaman, Sesquiterpene lactones as toxonomic characters in the Asteraceae. Bot.Rev, 1982, 48, 121-595.
[67] R. J. Marles, L. Pazos-Sanou, C. M. Compadre, J. M. Pezutto, E. Bloszyk et T.Armaso, Sesquiterpene lactones revisuted In : J. T. Arnason, R. Mata, J. T. Romeo, editors, Recentavances in PhychMedicinal Plants Plenum Press, New York and London, 1995, 29, Chapter 13: 334-340.
[68] W. KAHLEK; Arch. Pharm.,1830, 34, 318, Belsteins Hanbuchder organischen chimie, 1933 ,17, 499 .
[69] N. H. Fischer, E. J. Olivier and H. D. Fischer, Progressin the chemistry of organic natural products,1979 , 38, 47 .
[70] N. H. Fischer, Sesquiterpene lactones biogenesis and b i omimetic,InRecent adva in Phytochemistry,1990, 24(ed.G.H.N.Towersand H .A.Stafford), 161-201, Plenum Press, New-York
[71] L. Ruzicka, experientia, 1953, 9, 357.
[72] L. Ruzicka, Proc. Chem. Soc. (London) 1959 , 541.
[73] J. B. Hendrickson, tetrahedron, 1959, 7, 82.
. [74] T. A. Geissman , the biogenesis of sesquiterpene lactones of the compositae, contribution N°.2780 from the departement of chemistry, University of,California, Los Angeles.
[75] J. Brunetron, Phytochimie Plantes Medicinales, 2éme édition, Technique et documentation-Lavoisier, 1993.
[76] M. Bruno, N. Vasallo, C. Fazio, T. E. Gdris et M. Herz, Sesquiterpene lactones of two species from Sicily, Biochemical Systematics and Ecolog
[77] Youssef D. T. ASesquiterpenelactone of *Centaurea scoparia*, Phtochemiistry, 1998,49(6), 1733-1737 .
[78] H. Yoschioka, T. J. Mabry et B. N. Timmermann, Sesquiterpene lactones , Chemistry, NMR and Distibution, University of Tokyo press, Tokyo, 1973.
[79] J. F. Sindaet J. F. Bernardis, L. Iodia, 1973, 36, 107.
[80] H. Skaltsa, D. Larzardi, B. Garcia, J. R. Pedro, M. Sokovic et T. Constantinidis, Z. Natur for Ch, C. J. Biosci, 2000, 55(7-8), 534-539.
[81] V. Tesevic, V. Vajs, N. Todovic, D. Dokovic, P. Marin et S. Milosavljevics, J. Serb. Chem. Soc, 1998, 63(2), 131-135.
[82] F. A. Macias, J. C. Galindo et G. M. Massanet, Phytochemistry, 1992, 31, 1969.
[83] A. T. Geissman, The Biosynthesis of sesquiterpenelactones of compositae, vknize recentadvances in phytochemistry, 1973, 6, Str. 65, a cademic press, new York and London.
[84] W. Herz, Biogenetic aspects of sesquiterpene lactones chemistry,Israel, J. Chem. 1977, 16, 32.
[85] D. Goldsmith, The total syntesis of Natural Products, vol. 5, 119.
[86] K. Narkunan, Lin-Hun Shin et Rai-Shung Liu, Synlett, 2000, 9, 1300-1302.
[87] C. A. Claridge, H. Schmitz et W. T. Bradner, Cancer Chemother.Pharmacol, 1979, 2(3), 181-182.
[88] A. K. Picman, Biolgical activities of sesquiterpene lactones, Biochemical Systematics and Ecology, 1986,14, 255-281.
[89] M. Robles, M. Aregullin, J. West et E. Rodriguez, Recent studies on the

zoopharmacognosy, pharmacology and neurotoxicology of sesquiterpene lactones .Planta Med, 1995, 61, 199-203.
[90] I. H. Hall, K. H. Lee, C. O. Stares, Y. Sumida, T. E. Waddell, J. W. Cochran et K. G.Gehrat, J. Pharm. Sci, 1979 May,68(5), 537-541.
[91] A. J. Abad, P. Bermejo, S. Valverd, et A. Villard, Planta Med, 1994, 60, 228.
[92] J. Youl Cho, K. UP Baik, J. H. Jung et M. Park, European Journal of Pharmacology, 2000, 398, 399-407.
[93] B. B. Jarvis, G. P. Stahly et C. R. Curtis, Cancer. Treat/ Rep,1978 Oct,62(10), 1585-1586.
[94] E. Abdel Sattar, A. M. Galal et G. S. Mossa, J. Nat. Prod, 1996 Apr, 59(4), 403-405.
[95] K. H. Lee, T. Ibuka, H. Furukawa, M. Kozuka, R. Y. Wu, I. H. Hall et H. C. Huang, J.Parm. Sci, 1980 Sep,69(9), 1050-1056.
[96] N. Goren, H. J. Woedentbag et C. Bozok-Johansson, Planta Med, 1996Oct, 62(5), 419-422.
[97] A. Z. I. Al Mougboul, A. K. Bashir, S. A. Khalid et A. Farouk, Fitoterapia, 1997, L XVII, 83.
[98] J. T. Arnason, M. B. Isman, B. J. Philogène et T. G. Waddell, J. Nat. Prod, 1987(Jul-Aug), 50(4), 690-695.
[99] I. Kubo, S. K. Chaudhuri, Y. Kubo, Y. Sanchez, T. Ogura, T. Saito, H. Ishikawa et H. Haraguchi, Planta Med, 1996Oct, 62(5), 427-430.
[100] G. R. Pettit, D. L. Herald, G. M. Cragg, J. A. Rideout et P. Brown, J. Nat. Prod,1990(Mars-Apr), 53(2), 382-390
[101] J. J. Hoffmann, S. J. Torrance, R. M. Widehopf et J. R. Cole, J. Pharm. Sci,1977Juin, 66(6), 883-884.
[102] O. M. Abdallah, A. A. Ali et H. Itokawa, Pharmazie, 1991Jun, 46(6), 472.
[103] R. Kasai, T. Shingu, R; Y. Wu, I. H. Hall et K. H. Lee, Journal of Natural Producis, 1982(May-Jun), 45(3), 317-320.
[104] H. Scaltse, D. Lazari, C. Palagouleas, E. Georgiadou, B. Garcia et M. Sokovic, Phytochemistry, 2000, 55(8), 903-908.
[105] Y. Q. Zhan, S. B. Xu, Y. C. Lin et L. I. Q. Zhongguo Yaali Xu ébao, 2000, 21,1.
[106] D. Hwang, N. H. Fisher, B. C. Jang, H. Tak, J. K. Kim et W. Lee, Biochemical and Biophysical Research Communication, 1996, 226, 808-810.
[107] J. G. Blanco, R. R. Gil, C. I. Alvares, L. C. Patrito, S. Genti-Raimondi et A. Flury, Anovel activity for a group sesquiterpene lactones, Inhibition of aromatase, FEBS Letters 1997, 409,369-400.
[108] L. J. Haynes, Quart. Rev, 1984, 46.
[109] M. Taniguchi, T. Kataoka, H. Suzuki, M. Ando, K. Arao, J. Magae, T. Nishimura, N. Oake et K. Nagai, Costunolide and dehydrocostunolide lactone as inhibitionof killing function of cytotoxic T lymphocytes. Biosci. Biotechnol. Biochem, 1995, 59, 2064-2067.
[110] H. G. Park, W. T. Jung, P. Bassinet, S. Kadota, T. Namba, Stringin 4-O-β-glucoside, a new phenylpropanoid, and costinolide, a nitrix oxide synthase inhibitor, from the stem bark of *Magnolia sieboldii*, J. Nat. Prod, 1996, 59, 1128-1130.
[111] H. J. Lee, N. Y. Kim, H. J. Son, K. M. Kim, D. H. Sohn, S. H. Lee et J. H. Ryu,Planta Med, 1999, 65, 104-108.
[112] H. C. Chem, C. K. Chou, S. D. Lee, J. C. Wang et S. F. Yeh, Activecompounds from *Saussurea lappa* Clarks that supress hepatitis B virus surface antigen expression in human hepatoma cells, Antiviral Res, 1995, 27, 99-109.
[113] N. H. Fischer, The function of mono and sesquiterpene as plant germination and growth regulator. In the Science of Allelopathy(ed. A. R. Putman and C. S. Tang), Interscience, New York, 1986, 203-218.

[114] S. D. Elakovich, Terpenoids as models for new agrochemical, American. Chem. Soc. Symp. Ser, 1988, 380, 250-261.
[115] D. A. Witzel, W lizes et J. W. Dollahite, American journal of veterinary research,1976 Jul, 37(7), 859-861.
[116] J. C. Merill, H. M. Kim, S. Safe, C. A. Murray et M. A. Hayes, J. ToxicalEnviron Health, 1988, 23(2), 159-169.
[117] G. R. Pettit, J. C. Budzunski, G. M. Cragg, P. Brown et L. D. Jhonson, J. Med. Chem, 1974, 17(9), 1013-1016.
[118] I. H. Hall, K. H. Lee, E. C. Mar, C. O. Starnes et T. G. Wadell, J. Med. Chem, 1977, 20, 333-337.
[119] M. C. B. V. Alarcan, J. H. C. Lopez et W. Herz, Planta Med, 1990, 5, 271-273.
[120] R. V. Burim, R. Cannale, J. L. Callegarilopes et C. S. Takahashi, Genetics and molecular biology, 1999, 22(3), 401-406.
[121] P. Barbetti, C. G. Casinovi, Ann. Est. Supr. Sanita, 1981, 17(2), 283-322.
[122] A. C. Beekman, H. J. Woerdenbag, nW. Van Uden, N. Pras, A. W. Konings, H. V. Wikstrom et J. T. Schmidt, J. Nat. Prod, 1997Mar, 60(3), 252-257.
[123] G. R. pettit, D. H. Barten, C. L. Helard, J. Polonsky, J. M. Schmidt et J. D. Connolly, J. Nat. Prod, 1983May-Jun, 68(6), 715-718.
[124] T. G. Waddell, A. M. Austin, J. W. Cochran, K. G. Gerhart, I. H. Hall et K. H. Lee,J. Pharm. Sci, 1979 Jun, 68(6), 865-867.
[125] S. M. Kupchan, J. W. Ashmor et A. T. Sneden, J. Parm. Sci,1978 Jun, 67(6), 865-867.
[126] K. H. Lee, E. C. Mar, M. Okamoto, I. H. Hall, J. Med. Chem, 1978 Aug, 21(8), 819- 822.
[127] K. H. Lee, T. Ibuka, D. Sims, O. Muraoka, H. Kiyokawa, I. H. Hall, H. M. Kim, J. Med. Chem, 1981 Aug, 24(8), 924-927.
[128] R. L. Hanson, H. A. Lardy and S. M. Kupchan, Science, 1970, 168, 378-380.
[129] E. Rodriguez, G. H. Towers et J. C. Mitchell, Review-Biolgical Activities of sesquiterpene lactones, phytochemistry, 1976, 15, 1573-1580.
[130] A. F. Battero, J. E. Oltra, M. Alvarez,D. S. Raslan, D. A. Saude, M. Akssira, New sources and antifungal activity of sesquiterpene lactones, Fitoterapia, 2000, 71, 60- 64.
[131] A. Inoue, S. Tamogami, H. Kato, Y. Nakazato, M. Akiyama, O. Kodoma et al, Phytochemistry, 1995, 39, 845-848.
[132] S. Neidle and D. Rogers, chem. Commun . 1972, 140.
[133] G. Massiot, A. M. Morfaux, L. Le Men- Olivier, J. Bouquant, A. Madaci, A. Mahmoud, M. Chopova and P. Aclinou, phytochemistry, 1986, 25(1), 258.
[134] R. Hodgson, G. Drozdz, K., Budesinsky, collestion czechoslavak chem. commun. 1986,. 51 .
[135] B. Geppert, B. Drozdz, M. Kielczewski, and M. Holub, acta-socie Tatis Botanicorum Poloniae, 1983, 52(1), 23-34.
[136] I. Fernandez, B. Garcia, F. J. Gancha and J. R. Pedro, Phytochemistry, 1987, 26(8), 2403-2405 .
[137] F. Bohlman , C. Zderro, R. M. King, and H. Robinson, (1984) Phytochemistry, 1979, 23.
[138] Interpretation of mass spectra Mclafferty 3th edition 1980.
[139] E. Breitmaier, Wolf gang voelter, ^{13}C-NMR spectroscopy, third, completely revised edition, 1987.
[140] R. Shumacher, J. Gutzwiller and C. H. Tamm-Helv, chim. Acta., 1971, 54, 2080.
[141] G. Rucker-Angewau, chem. Int. Ed., 1973, 10, 793.
[142] R. M. Kupchan and R. J. Hemingway, chem. Ind., 1968, 22, 36.

[143] H. Minato and I. Horibe, J. Chem. Soc. c.,1965, 7009, 1963, 2131.
[144] K. H. Lee, R. Meck and C. Piantadosi, J. of Med. Chem., 1973, 16, 299.
[145] S. M. Kupchan, Y. Aynehchi, J. M. Cassady, H. K. Schnoes and A. M. Burlingame, J. org. Chem., 1969, 34, 3867 .
[146] S. M. Kupchan, D. C. Fessler, M. A. Eakin and T. J. Giacebbe, science 168, 1970, 376 .
[147] S. M. Kupchan, M. A. Eakin and A. M. Thomas, J.Med. Chem., 1971, 14, 1147.
[148] L. J. A ynes, quart. Rev., 1948, 46.
[149] L. J. Hartwell, and B. J. A bbott, Adv. Pharm. Chem., 1969, 7, 117.
[150] S. Gneceo, J. P. Poyser, M. Silva,P. G. Sammes and T. W. Tyler, Phytochemistry, 1973, 12, 2469.
[151] S. M. Kupchan, V. H. Davies, T. Fujita, H. R. Cox and R. F. Bryan, org. Chem., 1973, 38, 1853.
[152] J. C. Mitchell, and G. Dupuis, J. Dermatology, 1971, 84, 139.
[153] J. C. Mitchell, recent adv. Phytochemistry, 1975, 9, 119 .
[154] A. Rustaiyan and S. Ardebili, New guaianolides from *Centaurea Kandavanensis.* Planta Medica, 1984, 50, 363.
[155] C . Gonzalez, F. A. Macias, G. M. Massanet and L. F. Rodriguez, Guaianolides from *Centaurea canariensis*, Phytochemistry, 1985, 24(9), 2107-2109.
[156] A. Romo de Vivar, A. Cabrera, A. Ortega and J. Romo, Constituents of Zaluzania species. Structures of zaluzanin C and zaluzanin D. Tetrahedron, 1967, 23(10), 3903-3907.
[157] W. Kisiel, Phytochemical investigations of *Vernonia flexuosa* , new sesquiterpene lactones. Polish Journal of Pharmacology and Pharmacy, 1975, 27(4), 461-467.
[158] A. I. Scott, Interpretation of the ultra-violet spectra of natural products, Pergamon press, 1964, 235.
[159] H. Morimoto, Y. Sanno and H. Ashio, Tetrahedron, 1966, 22, 3173.
[160] J. Bruneton, Pharmacognosie Phytochimie Plantes Médicinales 2ème édition, Technique et documentation-Lavoisier, 1993, 500.
[161]A. Romo de vivar, M. Aguilar, H. Yoshioka, A. Higo, E. Rodreguez, J. A. Mears et T. J. Mabry, Tetrahedron, 1970, 26, 2775.
[162] W. Herz and S. V. Bhat, J.org.Chem, 1970, 35, 2603.
[163] N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, Introduction of infrared and Raman spectroscopy, Academic Press, New York et london 1964, 248.
[164] L. Fernandez, B. Garcias and F. Jgrancha, Phytochemistry, 1990, 29(10), 3173-3187.
[165] Appendino, A., Gariboldi, P., Belliardo, F., 1986. Sesquiterpene lactones from *Centaurea uniflora* Subsp. *nervosa*. Phytochemistry. 25 (9), 2163-2165.

Résumé

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude, à la séparation et à la détermination structurale de métabolites secondaires notamment de type lactones sesquiterpéniques.
Ces molécules connues par leur activités biologiques diverses, forment avec les flavonoides la composante principale du métabolisme secondaire de la famille des composées.
Cette étude a été poursuivie selon deux critères :
Le premier se rapporte au genre *centaurea* dont plusieurs espèces sont utilisées dans la médecine traditionelle pour leur activité hypoglycémiante et cardiotonique.
Le deuxième a trait à la recherche de structures nouvelles a activité biologique potentielle notamment des lactones sesquiterpéniques .
Nos travaux expérimentaux sur deux espèces de ce genre :*Centaurea acaulis* et *Centaurea maroccana* ont permis la purification et la détermination structurales de huit lactones sesquiterpéniques à l'etat natif dont un original que nous décrivons pour la premiere fois dans la litterature, deux aglycones flavoniques , et un composé aromatique diversement substitué.
Nos résultat ont montré une diversité structurale du squelette sesquiterpènique des composés issus de *Centaurea acaulis*.
En effet, nous avons mis au point la structure de :
-Trois guaianolides diversement substitués derivés de la zaluzanine D, dont un original : 14-chloro 10β-hydroxy-10(14)-dihydro zaluzanine D,
un nouveau pour le genre *Centaurea* :
zaluzanine D et un connue pour le genre *Centaurea* : kandavanolide .
-Deux eudesmanolides, la santamarine , une molécule rare dans la tribu des cynarées
et le β-cyclocostunolide , une molécule nouvelle pour le genre *Centaurea* .
-Un germacranolide : le costunolide également nouveau pour le genre *Centaurea* .
Concernant l'etude de *Centaurea maroccan*a, nous avons obtenu :
** deux lactones sesquiterpèniques ayant des squelettes sesquiterpèniques différents
-Un germacranolide, la cnicine, une molécule reputée pour sa toxicité et largement répandue dans le genre *Centaurea* .
-Un élémanolide, 5Hα,6Hβ,7Hα,–15–hydroxy-8α-(1',2'-dihydroxyethyl) -acryloxy-elema-1(2),3(4),11(13)-trien-6,12-olide, connu egalement dans le genre *Centaurea* .
** Deux flavonoides aglycones, l' apigénine et l' hispiduline, tout deux bien répandues dans le genre *Centaurea* .
**Un composé aromatique, 3-(3-methoxy 4,5-dihydroxyphenyl)-propan-1-ol.
Il est signaler que les deux espèces endémiques à l'Algerie et la Tunisie (*Centaurea acaulis*), à l'Algerie et au Maroc (*Centaurea maroccana*) n'ont jamais fait l'objet d'études phytochimiques auparavant .
les structures ont été élucidées par les expériences les plus performants de RMN mono et bidimenssionnelles (RMN-^{1}H, RMN-^{13}C, COSY(^{1}H-^{1}H), HSQC, HMBC et NOESY), par spectrométrie de masse à basse et haute résolution, par spectrophotométrie UV-VIS et IR .

Summary

In this work we are interessing by the study, separation and structurale elucidation of secondary metabolites, especially sesquiterpene lactones, which are known by theirs biological activities and they form with the flavonoids the major constituents of the secondary metabolites of compositae family .
This study was carried out for two reasons :
Firstly, because some species of the genus (*Centaurea*) are used in folk medecin for their hypoglycaemic and cardiotonic effects.
Secondary, we are looking for new substances which have biological activity, especially sesquiterpene lactones.
From the phytochemical investigation of two species*: Centaurea acaulis* and *Centaurea maroccana* we have purified and identified eight sesquiterpene lactones in which one is new, two flavonoid aglycones and an aromatic compound.
Our results show a structural diversity in the sesquiterpene skeleton for *centaurea acaulis* in which we have identified:
Three guaianolides drived from zaluzanin D, in which one is new : 14-chloro 10β-hydroxy-10(14)-dihydro zaluzanine D,
anothore is found from the first time in the genus *Centaurea* : zaluzanin D
and the third is known in the genus *Centaurea* : kandavanolid.
Two eudesmanoldes: sautamarine, a rare substance in cynareae tribe.and β -cyclocostanolid which is reported for the first time in the genus *Centaurea*.
A germacranolide: costunolid identified for the first time in the genus *centaurea*.
While in *centaurea maroccana* we have identified:
Two sesquiterpene lactones one is a germacranolide: cnicine a toxic compound and an elemanolide: 5Hα,6Hβ,7Hα,–15–hydroxy-8α-(1’,2’-dihydroxyethyl) -acryloxy-elema-1(2),3(4),11(13)-trien-6,12-olide .
Two flavonoid aglycones: apigenin and hispidulin.
All these compounds are well known in the genus *Centaurea*.
Finally an aromatic compound:3-(3-methoxy 4,5-dihydroxyphenyl)propan-1-ol.
We signal that *centaurea acaulis* is endemic for Algeria and Tunisia, while *centaurea maroccana* is endemic for Algeria and Morocco. And no previons work has been recorded on the two species.
The structures of the identified compounds were established by one and two dimensional NMR spectroscopy (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, (H-H) COSY, HSQC,HMBC, NOESY) , mass spectroscopy, UV-visible and IR spectroscopy.

الملخص

تركز إهتمامنا في إطار هذا العمل على دراسة ، فصل وتحديد نواتج الأيض الثانوي خاصة المركبات السيسكوي تربينية اللاكتونية . هذه الجزيئات معروفة بفاعليتها البيولوجية المختلفة وهي تشكل بالإضافة إلىالفلافونيدات النواتج الأساسية للميتابوليزم الثانوي عند العائلة المركبة .

وقد تمت الدراسة تبعا لأمرين:

الأول: يتعلق بجنس القنطريون (*Centaurea*) أين الكثير من أنواعه تستعمل في الطب الشعبي لفعاليتها المضادة للسكري ، المنبهة والمقوية للقلب .

الثاني: يتعلق بالبحث عن مركبات جديدة ذات فعالية بيولوجية منتظرة لا سيما المركبات السيسكوي تربينية اللاكتونية .

سمحت أعمالنا التجريبية على نوعي *Centaurea acaulis* و *Centaurea maroccana* بالوصول إلى الصيغ البنيوية لثمانية لاكتونات سيسكوي تربينية في حالتها الطبيعية . من بينها مركب جديد لم يذكر في البيبليوغرافيا من قبل ومركبين فلافونيديين أجليكونيين ومركب عطري متعدد المستبدلات ،.

نتائج هذه الدراسة بينت أن مركبات *Centaurea acaulis* تتميزبتنوع الهيكل السيسكوي تربيني اللاكتوني حيث توصلنا إلى تحديد بنية:

- ثلاثة قايانوليدات متنوعة المستبدلات ومشتقة من zaluzanine D أحدها جديد لم يذكر في البيبليو غرافيا من قبل هو: 14-chloro 10β-hydroxy-10(14)-dihydro zaluzanine والثاني يفصل لأول مرة من جنس القنطريون (*Centaurea*) هو : zaluzanine D أما الثالث فمعروف عند جنس *Centaurea* هو : kandavanolide .

- مركبين من الأوديسمانوليدات ، الأول : *santamarine* يفصل لأول مرة من جنس القنطريون (*Centaurea*). أما الثاني فهو β- cyclocostunolide : وهو نادر الوجود عند Cynareae

- مركب جيرماكرانوليدا هو: costunolide يفصل هو كذالك لأول مرة من جنس القنطريون (*Centaurea*)

كما أن الدراسة الخاصة بـ *Centaurea maroccana* فسمحت بتحديد بنية :

هيكلين مختلفين من السيسكوي تربين لاكتون . **

- مركب جيرماكرانوليدا هو: cnicine هذا المركب معروف بسميته ووجوده بكثرة عند جنس *Centaurea* .

- مركب إليمانوليدا هو : 5Hα,6Hβ,7Hα,–15–hydroxy-8α-(1’,2’-dihydroxyethyl) -acryloxy-elema-1(2),3(4),11(13)-trien-6,12-olide هوأحد المركبات المعروفة عند جنس *Centaurea.*

** وكلاهما كثير التواجد عند hispiduline و apigénine :مركبين من الفلافونيدات الأجليكونية هما
. *Centaurea* جنس

** 3-(3-methoxy 4,5-dihydroxyphenyl)-propan-1-ol : مركب عطري متعدد المستبدلات .

ينبت في كل من *Centaurea acaulis* والجدير بالذكر هو أن هاتين النبتتين محليتين حيث نجد النوع

فهو ينبت في الجزائر و المغرب . كما أنهما لم *Centaurea maroccana* الجزائر وتونس أما النوع

تكونا من قبل هدفا لأي دراسة فيتوكيميائية .

إن تحديد الصيغ البنيوية للمركبات المعزولة تم بالإعتماد على طرق التحليل الطيفي الأكثر تطورا

(للرنين النووي المغناطيسي متعدد النبضات أحادي و ثنائي البعد $RMN\text{-}^{1}H$ ، $RMN\text{-}^{13}C$ ،

$COSY(^{1}H\text{-}^{1}H)$ ، HSQC، HMBC و NOESY بالإضافة إلى كل من مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :)

المرئية– (UV-VIS) ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) ، و مطيافية الكتلة (SM).